BULLETIN du MUSÉUM NATIONAL d'HISTOIRE NATURELLE

PUBLICATION BIMESTRIELLE

sciences physico-chimiques

13

N° 504 NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1977

BULLETIN
du
MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

57, rue Cuvier, 75005 Paris

Directeur : Pr M. Vachon.

Comité directeur : Prs J. Dorst, C. Lévi et R. Laffitte.

Conseillers scientifiques : Dr M.-L. Bauchot et Dr N. Hallé.

Rédacteur : Mme P. Dupérier.

Le *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle*, revue bimestrielle, paraît depuis 1895 et publie des travaux originaux relatifs aux diverses branches de la Science.

Les tomes 1 à 34 (1895-1928), constituant la 1re série, et les tomes 1 à 42 (1929-1970), constituant la 2e série, étaient formés de fascicules regroupant des articles divers.

A partir de 1971, le *Bulletin* 3e série est divisé en six sections (Zoologie — Botanique — Sciences de la Terre — Sciences de l'Homme — Sciences physico-chimiques — Écologie générale) et les articles paraissent, en principe, par fascicules séparés.

S'adresser :

— pour les **échanges**, à la Bibliothèque centrale du Muséum national d'Histoire naturelle, 38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris (C.C.P., Paris 9062-62) ;

— pour les **abonnements** et les **achats au numéro**, à la Librairie du Muséum, 36, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris (C.C.P., Paris 17591-12 — Crédit Lyonnais, agence Y-425) ;

— pour tout ce qui concerne la **rédaction**, au Secrétariat du *Bulletin*, 57, rue Cuvier, 75005 Paris.

Abonnements pour l'année 1977

Abonnement général : France, 530 F ; Étranger, 580 F.
Zoologie : France, 410 F ; Étranger, 450 F.
Sciences de la Terre : France, 110 F ; Étranger, 120 F.
Botanique : France, 80 F ; Étranger, 90 F.
Écologie générale : France, 70 F ; Étranger, 80 F.
Sciences physico-chimiques : France, 25 F ; Étranger, 30 F.

International Standard Serial Number (ISSN) : 0027-4070.

BULLETIN DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
3e série, nº 504, novembre-décembre 1977, Sciences physico-chimiques 13

SOMMAIRE

J. Carbonnier, M. Massias et D. Molho. — Importance taxonomique du schéma de substitution des xanthones chez *Gentiana* L. 23
M. Massias, J. Carbonnier et D. Molho. — Implications chimiotaxonomiques de la répartition des substances osidiques dans le genre *Gentiana* L. 41
M. Massias, J. Carbonnier et D. Molho. — Xanthones de *Swertia speciosa* Wall. Contribution à la chimiotaxonomie du genre 55

Importance taxonomique du schéma de substitution des xanthones chez *Gentiana* L.

par Jacques Carbonnier, Marcel Massias et Darius Molho *

Résumé. — La composition en xanthones des fleurs de cinq espèces de *Gentianella* est examinée. Les dérivés suivants sont caractérisés : dihydroxy-1,8 diméthoxy-3,7 xanthone chez *G. tenella* ; hydroxy-1 triméthoxy-3,7,8 xanthone chez *G. tenella*, *G. campestris* et *G. ramosa* ; trihydroxy-1,3,8 diméthoxy-4,7 xanthone chez *G. bellidifolia* ; tétrahydroxy-1,3,5,8 xanthone et son glucoside en 8 chez *G. campestris*, *G. ramosa*, *G. bellidifolia* et *G. germanica* ; trihydroxy-1,5,8 méthoxy-3 xanthone et son glucoside en 8 chez *G. tenella*, *G. campestris*, *G. ramosa*, *G. bellidifolia* et *G. germanica* ; trihydroxy-1,3,8 méthoxy-5 xanthone et dihydroxy-1,8 diméthoxy-3,5 xanthone chez *G. campestris*, *G. ramosa* et *G. bellidifolia* ; trihydroxy-1,3,8 diméthoxy-4,5 xanthone chez *G. campestris*, *G. ramosa* *G. bellidifolia* et *G. germanica* et son glucoside en 1 chez *G. campestris*, *G. ramosa* et *G. germanica*.

Aucune xanthone n'est trouvée dans des *Gentiana* de la section *Pneumonanthe* (*G. pneumonanthe* et *G. asclepiadea*).

Ces données confrontées avec les résultats publiés sur la répartition des xanthones dans *Gentiana*, montrent qu'il n'existe pas un schéma d'oxydation caractéristique de chaque sous-genre mais que ces types de substitution traduisent les niveaux évolutifs des espèces.

Du point de vue taxonomique, seule la prise en considération, en tant que caractères, de voies biogénétiques possibles, est susceptible de rendre compte de la classification.

Abstract. — The flowers of five species belonging to the genus *Gentianella* were investigated for xanthone compounds. Following constituents were found : 1,8-dihydroxy-3,7-dimethoxy-xanthene-9-one (*G. tenella*) ; 1-hydroxy-3,7,8-trimethoxy-xanthene-9-one (*G. tenella*, *G. campestris* and *G. ramosa*) : 1,3,8-trihydroxy-4,7-dimethoxy-xanthene-9-one (*G. bellidifolia*) ; 1,3,5,8-tetrahydroxy-xanthene-9-one and the corresponding 8-glucoside (*G. campestris*, *G. ramosa*, *G. bellidifolia* and *G. germanica*) ; 1,3,8-trihydroxy-5-methoxy-xanthene-9-one and the corresponding 8-glucoside (*G. tenella*, *G. campestris*, *G. ramosa*, *G. bellidifolia* et *G. germanica*) ; 1,3,8-trihydroxy-5-methoxy-xanthene-9-one and 1,8-dihydroxy-3,5-dimethoxy-xanthene-9-one (*G. campestris*, *G. ramosa* and *G. bellidifolia*) ; 1,3,8-trihydroxy-4,5-dimethoxy-xanthene-9-one (*G. campestris*, *G. ramosa*, *G. bellidifolia* and *G. germanica*) and the corresponding 1-glucoside (*G. campestris*, *G. ramosa* and *G. germanica*).

No xanthone was found in *Gentiana* species belonging to the section *Pneumonanthe* (*G. pneumonanthe* and *G. asclepiadea*).

From these data, and those previously published on distribution of xanthones in the genus *Gentiana*, it appears that oxidation patterns characteristic of each subgenus cannot be distinguished ; however, these patterns are characteristic of the evolutionary levels attained by the species under investigation.

From a taxonomical point of view, only the consideration of the possible biogenetic pathways, regarded as characters, may account for the classification.

Mots-clés : Gentianacées. *Gentiana* ; *G. ciliata*, *G. tenella*, *G. campestris*, *G. ramosa*, *G. bellidifolia*, *G. germanica*. Xanthones ; glycosides de xanthones.

* *Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés, Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue Buffon, 75005 Paris.*

Lors d'un essai de chimiotaxonomie des Gentianacées [1], axé sur les positions de substitution des xanthones, nous avions remarqué que 80 % des xanthones du genre *Gentiana* étaient oxygénosubstituées en *7*, alors que 20 % l'étaient en position *5*. Ces calculs, effectués sur l'ensemble des résultats connus en 1971, nous avaient conduits à noter que ces 20 % de xanthones oxygénosubstituées en *5* n'étaient dues qu'à deux espèces seulement : *G. bellidifolia* Hook. et *G. corymbifera* Tirk. Ces deux taxons, d'origine australe, se différenciaient ainsi très nettement du reste du genre.

Si l'on se réfère à l'ouvrage de Engler, on constate que le genre *Gentiana* a été subdivisé, par Kuznesov [2], en deux sous-genres : *Gentiana* et *Gentianella*, sous-genres que Tutin [3] va jusqu'à élever au rang de genre. Or, il se trouve que *G. bellidifolia* et *G. corymbifera* sont des *Gentianella*, alors que les autres espèces (étudiées à l'époque de ce point de vue) se rattachent aux *Gentiana*. La substitution en *7* apparaissait donc comme caractéristique [1] de ces dernières et celle en *5*, des Gentianelles. Seule *G. ciliata* L. semblait échapper à la règle [4] ; généralement placée à la limite des deux sous-genres, cette Gentianelle ne renferme, en effet, que des xanthones trisubstituées en *1,3,7* et tétrasubstituées en *1,3,7,8* [5], schéma de substitution jusqu'à présent rencontré (dans le genre) dans les Gentianes vraies exclusivement.

Nous avons ainsi été conduits à examiner ou à réexaminer les constituants xanthoniques des fleurs de quelques autres *Gentiana* s.l. européennes, en accordant toute son importance

Tableau I. — Répartition des xanthones des fleurs de cinq Gentianelles.

Schéma de substitution	*1,3,7,8*		*1,3,4,7,8*	*1,3,5,8*						*1,3,4,5,8*	
Xanthones *	8	11	29	23	24	25	26	27	28	30	31
Noms triviaux / Taxons	swertiapérennine	décussatine	diméthyl-4,7 bellidine	diméthylbellidifoline	bellidifoline	isobellidifoline	swerchirine	glucosido-8 diméthylbellidifoline	glucosido-8 bellidifoline	corymbiférine	glucosido-7 corymbiférine
G. tenella	+	+			+				+		
G. campestris		+		+	+	+	+	+	+	+	+
G. ramosa		+		+	+	+	+	+	+	+	+
G. bellidifolia			+	+	+	+	+	+	+	+	
G. germanica				+	+			+	+	+	+

* Les numéros des xanthones renvoient aux formules du tableau III.

1. Ce raisonnement exclut la mangiférine (C-glucosyl-2 tétrahydroxy-1, 3, 6, 7 xanthone), dont la répartition relève d'autres considérations.

TABLEAU II. — Connaissances actuelles du contenu xanthonique de *Gentiana* L.

Schéma de substitution	N° du produit	xanthones	Gentianella								Gentiana																				
		Sous-genres	Gentianella								Gentiana																				
		Sections	Antarctophila			Amerella			Comastoma	Crossopetalum	Cyclostigma								Thylacites				Coelanthe								
		taxons	G. turkestanorum	G. corymbifera	G. bellidifolia	G. germanica	G. ramosa	G. campestris	G. tenella	G. ciliata	G. nivalis	G. schleicheri	G. utriculosa	G. rostani	G. favrati	G. brachyphylla	G. verna	G. bavarica	G. alpina	G. angustifolia	G. clusii	G. kochiana	x G. hegetschweileri	x G. hybrida	G. burseri	G. pannonica	G. purpurea	G. punctata	G. lutea
1,3,7	1	Gentiséine								5																					22
	2	Gentisine								5													18	18		15	15	15 23	15	16	17 22
	3	Isogentisine								5															19				15	17	21 22
	4	OH-1 diOMe-3,7 xanthone								5																				15	22
	5	Gentioside																								15	15	15 23		15	20
1,3,7,8,	6	Norswertianine															37	28 37													
	7	Gentiakochianine								5	37			37	37	37	29 37	28 37		4	4	4 26 27									
	8	Swertiapérénine							•	5																					
	9	Gentiacauléine								4 5	37	37	37	37	37	37	37	28 37	4	4	4	4 25 27									
	10	Isogentiaceuléine								4																					
	11	Décussatine					•	•	•	4 5	37	37	37	37	37	37	18 29 37	28 37	4	4	4	4 27 36									
	12	Norswertiaprimevéroside																28													
	13	Gentiakochianoside								4									4			4 26 27									
	14	Gentiacauloside								4 5								28	4	4	4	4 24 25 27									
	15	Isogentiaceuloside								4									4	4	4	4 26 27									
	16	Primevéroside de décussatine								4 5							29	28	4		4										
	17	Gentiabavaroside															29	28													
	18	Isogentiakochionoside															29														
	19	Gentiabavarutinoside																28													
	20	Désacétylgentiabavarutinoside																38													
	21	Norswertiaglucoside																28													
	22	Glucoside de gentiakochianine															29														
1,3,5,8	23	Déméthylbellidifoline			12 •		•	•	9 •																						
	24	Bellidofoline	31	12	13 •		•	•	9 •	•																					
	25	Isobellidifoline			13 •			•	•																						
	26	Swerchirine			12 •			•	•																						
	27	Déméthylbellidifoline glucoside			•		•	•	9 •																						
	28	Glucoside de bellidifoline			•		•	•	9 •	•																					
7	29	Diméthylbellidine			14 •																										
5 1,3,4,8	30	Corymbiférine		30	14 •		•	•	10 •																						
	31	Glucoside de corymbiférine					•	•	10 •																						

Aucune xanthone (excepté la mangiférine) n'a été trouvée chez G. pneumonanthe (fleurs, feuilles ou racines : *), G. asclepiadea (fleurs : * feuilles : 39) de la section Pneumonanthe ni chez G. cruciate (feuilles : 40) de la section Aptera.

Les structures des produits sont données dans le tableau III.

* : Présent travail - les n^os renvoient à la bibliographie.

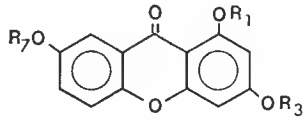
aux composés minoritaires. L'étude des représentants du groupe *G. acaulis* ne devait pas apporter d'autres résultats que ceux donnés précédemment [**4**], de même la découverte de nouveaux constituants de *G. verna* L. [**29**] et *G. bavarica* L. [**6**] ne remettait pas en question l'hypothèse d'une spécificité des xanthones oxygénosubstituées en 7 chez les représentants du sous-genre *Gentiana*.

Il convenait d'examiner le contenu en xanthones des Gentianelles européennes. Quatre espèces ont été étudiées : *G. ramosa* Hegetschw. (sect. *Amarella* Griseb., groupe *germanica* Scharfetter), *G. germanica* [1] Willd. subsp. *germanica* (sect. *Amarella*, groupe *germanica*), *G. campestris* [2] subsp. *campestris* (sect. *Amarella*, groupe *campestris* Scharfetter) et *G. tenella* Rott. (sect. *comastoma* Nettest.). Le contenu en xanthones de ces quatre taxons est comparé à celui de *G. bellidifolia* (sect. *antarctophila* Griseb.), précédemment étudiée par Markham [**12, 13, 14**] en ce qui concerne les racines, et dont nous établissons ici la composition xanthonique des fleurs.

Les résultats analytiques sont donnés dans le tableau I qui résulte de l'analyse du matériel effectué dans les conditions décrites dans la partie expérimentale.

Tableau III. — Xanthones de *Gentiana*.

Xanthones trioxygénées 1,3,7

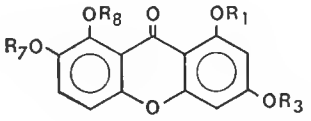


	R_1	R_3	R_7	
1 — Trihydroxy-*1,3,7* xanthone	H	H	H	Gentiséine
2 — Dihydroxy-*1,7* méthoxy-*3* xanthone	H	CH_3	H	Gentisine
3 — Dihydroxy-*1,3* méthoxy-*7* xanthone	H	H	CH_3	Isogentisine
4 — Hydroxy-*1* diméthoxy-*3,7* xanthone	H	CH_3	CH_3	—
5 — O-primévérosyl-*1* hydroxy-*3* méthoxy-*7* xanthone (aglycone : 3)	Prim.	H	CH_3	Gentioside

1. Le seul constituant antérieurement signalé chez *G. germanica* est la gentiopicrine [**7**].

2. Un travail antérieur [**8**] signalait la présence de gentiopicrine chez *G. campestris*. D'autre part et parallèlement à notre travail, l'équipe neuchâtelloise du Pr. Jacot-Guillarmod, conduite par le Dr. Hostettmann, étudiait les constituants xanthoniques de cette espèce. A quelques constituants minoritaires près, nos résultats confirment ceux publiés par Kaldas et coll. [**9,10**]. Par ailleurs, la structure d'un dérivé nouveau (O-β-D-glucosyl-8 dihydroxy-1,5 méthoxy-3 xanthone) a pu être confirmée dans notre laboratoire par une méthode originale de spectrométrie de RMN [**11**].

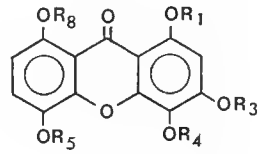
Xanthones tétraoxygénées 1,3,7,8



	R_1	R_3	R_7	R_8	
6 — Tétrahydroxy-*1,3,7,8* xanthone	H	H	H	H	Norswertianine
7 — Trihydroxy-*1,7,8* méthoxy-3 xanthone	H	CH_3	H	H	Gentiakochianine ou Swertianine
8 — Dihydroxy-*1,8* diméthoxy-*3,7* xanthone	H	CH_3	CH_3	H	Swertiapérenine ou Méthylswertianine
9 — Dihydroxy-*1,7* diméthoxy-*3,8* xanthone	H	CH_3	H	CH_3	Gentiacauléine
10 — Dihydroxy-*3,8* diméthoxy-*1,7* xanthone	CH_3	H	CH_3	H	Isogentiacauléine
11 — Hydroxy-*1* triméthoxy-*3,7,8* xanthone	H	CH_3	CH_3	CH_3	Décussatine
12 — O-primévérosyl-*1* trihydroxy-*3,7,8* xanthone (aglycone : 6)	Prim.	H	H	H	Norswertiaprimévéroside
13 — O-primévérosyl-*8* dihydroxy-*1,7* méthoxy-*3* xanthone (aglycone : 7)	H	CH_3	H	Prim.	Gentiakochianoside
14 — O-primévérosyl-*7* hydroxy-*1* diméthoxy-*3,8* xanthone (aglycone : 9)	H	CH_3	Prim.	CH_3	Gentiacauloside
15 — O-primévérosyl-*3* hydroxy-*8* diméthoxy-*1,7* xanthone (aglycone : 10)	CH_3	Prim.	CH_3	H	Isogentiacauloside
16 — O-primévérosyl-*1* triméthoxy-*3,7,8* xanthone (aglycone : 11)	Prim.	CH_3	CH_3	CH_3	—
17 — O-primévérosyl-*1* hydroxy-*7* diméthoxy-*3,8* xanthone (aglycone : 9)	Prim.	CH_3	H	CH_3	Gentiabavaroside
18 — O-primévérosyl-*1* dihydroxy-*7,8* méthoxy-*3* xanthone (aglycone : 7)	Prim.	CH_3	H	H	Isogentiakochianoside
19 — O-acétylrutinosyl-*7* dihydroxy-*1,8* méthoxy-*3* xanthone (aglycone : 7)	H	CH_3	AR	H	Gentiabavarutinoside
20 — O-rutinosyl-*7* dihydroxy-*1,8* méthoxy-*3* xanthone (aglycone : 7)	H	CH_3	R	H	Désacétylgentiabavarutinoside

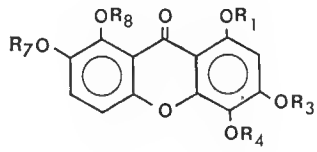
	R_1	R_3	R_7	R_8	
21 — O-β-D-glucosyl-*1* trihydroxy-*3,7,8*, xanthone (aglycone : 6)	Glu	H	H	H	Norswertiaglucoside
22 — O-β-D-glucosyl-*8* dihydroxy-*1,7* méthoxy-*3* xanthone (aglycone : 7)	H	CH_3	H	Glu	—

Xanthones tétraoxygénées 1,3,5,8



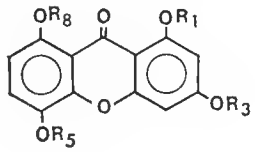
	R_1	R_3	R_5	R_8	
23 — Tétrahydroxy-*1,3,5,8* xanthone	H	H	H	H	Déméthylbellidifoline
24 — Trihydroxy-*1,5,8* méthoxy-*3* xanthone	H	CH_3	H	H	Bellidifoline ou swertianol
25 — Trihydroxy-*1,3,8* méthoxy-*5* xanthone	H	H	CH_3	H	Isobellidifoline
26 — Dihydroxy-*1,8* diméthoxy-*3*, *5* xanthone	H	CH_3	CH_3	H	Swerchirine ou Méthylbellidifoline
27 — O-β-D-glucopyranosyl-*8* trihydroxy-*1,3,5* xanthone (aglycone : 23)	H	H	H	Glu	—
28 — O-β-B-glucopyranosyl-*8* dihydroxy-*1,5* méthoxy-*3* xanthone (aglycone : 24)	H	CH_3	H	Glu	—

Xanthones pentaoxygénées 1,3,4,7,8



	R_1	R_3	R_4	R_7	R_8	
29 — Trihydroxy-*1,3,8*, diméthoxy-*4,7* xanthone	H	H	CH_3	CH_3	H	Diméthylbellidine

Xanthones pentaoxygénées 1,3,4,5,8



	R_1	R_3	R_4	R_5	R_8	
30 — Trihydroxy-*1,3,8* diméthoxy-*4,5* xanthone	H	H	CH_3	CH_3	H	Corymbiférine ou Diméthyl-*4,5* corymbine
31 — O-β-D-glucopyranosyle-*1* dihydroxy-*3,8* méthoxy-*4*, *5* xanthone (aglycone : 30)	Glu	H	CH_3	CH_3	H	—

Prim. : Primévérose
Glu : β-D-glucopyranose
R : Rutinose
AR : Acétyl-*4″* rutinose

Ces résultats comparatifs montrent tout d'abord l'extrême variabilité du nombre de xanthones présentes dans une espèce (de 4 à 9).

Cependant la remarque la plus importante que suggèrent ces données est la présence de xanthones substituées en *7* (8, 11 et 29) dans 4 des 5 Gentianelles examinées. Ainsi cette position de substitution ne peut plus être considérée comme caractéristique du sous-genre *Gentiana*.

Examinons toutefois le tableau II qui résume l'ensemble des résultats acquis à ce jour dans ce domaine. On note d'abord que la substitution en position *5* ne se rencontre jamais chez les xanthones de *Gentiana* s.s., alors que cette caractéristique est présente chez toutes les *Gentianella*, excepté chez *G. ciliata* ; mais il convient toutefois de souligner la disproportion entre les xanthones oxygénosubstituées en *7* et en *5* parmi les constituants des Gentianelles. La transformation du tableau II en valeurs numériques (tabl. IV) rend parfaitement compte de l'importance de la position *5* dans ce sous-genre. Les xanthones substituées en *7* y sont très faiblement représentées en nombre et les appréciations quantitatives vont dans le même sens, car chez les Gentianelles, les xanthones substituées en *7* (dans la plupart des cas uniquement la décussatine : 11) sont toujours des constituants minoritaires.

Le tableau IV met en relief un autre fait, c'est la progression observée de la trisubstitution à la pentasubstitution. Chaque section constitue un élément de cette progression, qui peut se traduire par la présence simultanée de xanthones ayant des schémas de substitution différents. Une telle considération conduit au classement suivant :

Sections	Schémas de substitution
Coelanthe	*1,3,7*
Crossopetalum	*1,3,7* + *1,3,7,8*
Thylacites	*1,3,7,8*
Cyclostigma	*1,3,7,8*
Comastoma	*1,3,7,8* + *1,3,5,8*
Amarella	*1,3,7,8* + *1,3,5,8* + *1,3,4,5,8*
Antarctophila	*1,3,5,8* + *1,3,4,5* (ou *7*), *8*

Tableau IV. — Répartition des schémas de substitution des xanthones actuellement connues dans le genre *Gentiana* s.l.

s/genres	Pourcentage calculé par rapport au nombre de produits (n) différents présents dans la même plante.						
	Xanthones		tri.	tétrasubstituée		pentasubstituée	
	Schémas de substitut.	n	*1,3,7*	*1,3,7,8*	*1,3,5,8*	*1,3,4,5,8*	*1,3,4,7*
Gentiana	Sect. *Coelanthe*						
	G. lutea	5	100				
	G. punctata	1	100				
	G. purpurea	2	100				
	G. pannonica	2	100				
	G. burseri	1	100				
	x *G. hybrida*	1	100				
	x *G. hegetschweleri*	1	100				
	Sect. *Thylacites*						
	G. kochiana	6		100			
	G. clusii	6		100			
	G. augustifolia	5		100			
	G. alpina	6		100			
	Sect. *Cyclostigma*						
	G. bavarica	11		100			
	G. verna	8		100			
	G. brachyphylla	3		100			
	G. favrati	3		100			
	G. rostani	3		100			
	G. utriculosa	2		100			
	G. schleicheri	2		100			
	G. nivalis	3		100			
Gentianella	Sect. *Crossopetalum*						
	G. ciliata	13	31	69			
	Sect. *Comastoma*						
	G. tenella	4		50	50		
	Sect. *Amarella*						
	G. campestris	9		11,5	66	22,5	
	G. ramosa	9		11,5	66	22,5	
	G. germanica				66	33	
	Sect. *Antarctophila*						
	G. bellidifolia	8			75	12,5	12,5
	G. corymbifera	1				100	
	G. turkestanorum	1			100		

Tableau V. — Représentation symbolique des schémas de substitution des xanthones de diverses sections de *Gentiana*.

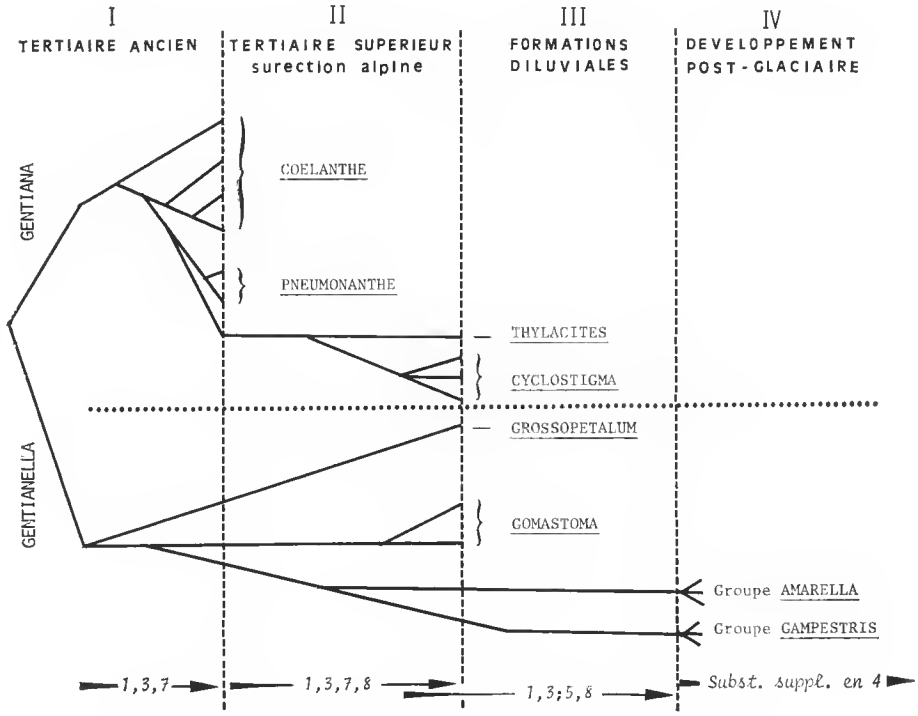
						Schémas de substitution
IV		Antarctophila *G. bellidifolia* *1,3,5,8 + 1,3,4,5,8 + 1,3,4,7,8*		Amarella *G. campestris, G. ramosa, G. germanica* *1,3,7,8 + 1,3,5,8 + 1,3,4,5,8*		Subst. suppl. en *4*
III	Thylacites Cyclostigma 12 sp. *1,3,7,8*	*1,3,7,8* Crossopetalum *G. ciliata* *1,3,7*		Comastoma *G. tenella* *1,3,7,8 + 1,3,5,8*		*1,3,7,8 & 1,3,5,8*
II		coelanthe 5 sp. *1,3,7*				*1,3,7*
				Pneumonanthe *G. pneumonanthe, G. asclepiadea* 0		
I		Ur - Gentiana				

Cette progression s'exprime par deux processus métaboliques : l'apparition d'un nouveau type de substitution et la disparition d'un schéma d'oxydation antérieur. Un tel phénomène peut trouver une représentation symbolique comme celle donnée tableau V. Or, ce schéma construit en ne tenant compte que des degrés d'oxydation des xanthones présentes dans les espèces considérées trouve sa correspondance dans les propositions phylétiques du genre (cf. tabl. VI) dues à Scharfetter [**34**].

On peut donc admettre que le métabolisme des xanthones constitue une expression de l'évolution du genre qui peut se résumer comme suit : « Le degré de substitution des xanthones de *Gentiana* est d'autant plus important que le niveau évolutif de l'espèce considérée est élevé. »

Parallèlement à cette donnée la corrélation observée met en évidence l'antériorité de la substitution en *7* sur celle en *5*, puisque la première tend à disparaître dans les espèces les plus récentes, alors que la seconde n'existe que dans ces dernières.

Tableau VI. — Relation entre l'apparition des divers types de substitution des xanthones de *Gentiana* et l'époque de formation des représentants européens de ce genre. (Extrait de Scharfetter, 1953.)



Apparition des xanthones substituées dans les positions indiquées.

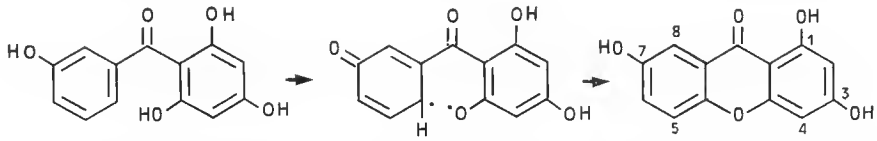
Du point de vue taxonomique, il n'est plus possible de soutenir que la substitution en *7* des xanthones est particulière au sous-genre *Gentiana*, cette position étant impliquée dans les xanthones minoritaires des Gentianelles ; de même, la substitution en *5* ne caractérise pas les xanthones des Gentianelles, puisque *G. ciliata* ne renferme pas ce type de dérivés. Pourtant nous constatons qu'aucune xanthone substituée en *5* ne figure parmi les constituants des *Gentiana* s.s. et que, à l'exception de la section *Crossopetalum*, ce type de produits est présent chez toutes les Gentianelles. Ces objections posent le problème plus général de la valeur du caractère chimique : présence d'un constituant. Étant donné qu'une même substance peut avoir des origines biosynthétiques différentes, il est très possible d'imaginer des « convergences métaboliques » qui obscurcissent quelque peu les problèmes systématiques.

Il s'avère donc que les voies biogénétiques conduisant aux constituants sont de bien meilleurs caractères chimiotaxonomiques que les dérivés eux-mêmes.

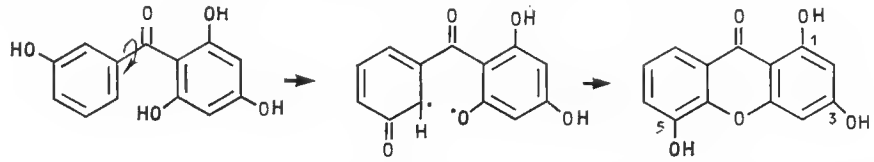
Malheureusement, la mise en évidence expérimentale de ces voies est longue, difficile et presque toujours fragmentaire. Les auteurs sont donc réduits à proposer des hypothèses étayées par les observations et les quelques expérimentations existantes.

Dans le cas présent, on sait que les xanthones se forment par couplage oxydatif des benzophénones précurseurs [1] [**32**, **33**]. Celles-ci ont d'ailleurs été isolées dans *G. lutea* [**22**].

Des expériences biomimétiques montrent que ce couplage, sous l'action des ferricyanures ou par excitation photochimique, est favorisé en *para* de l'hydroxyle attaqué.



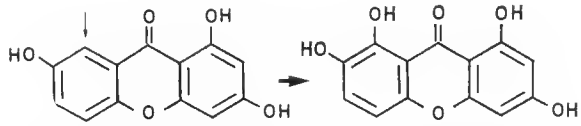
Atkinson et coll. [**22**] ont pu montrer, grâce au marquage au ^{14}C, qu'il en est de même chez *Gentiana lutea* puisque seules les xanthones trioxygénosubstituées en *1,3,7* marquées sont obtenues. Par contre, un couplage oxydatif *ortho* et *para* est possible chez les Guttifères (*Symphonia*) et conduit à des xanthones substituées en *5* et en *7* [**41**].



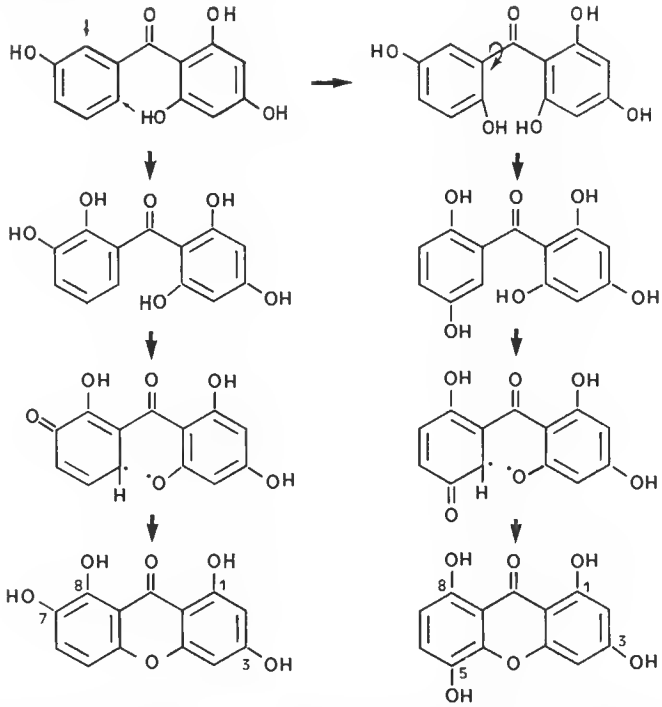
En ce qui concerne les *Gentiana* s.l., seule la première voie semble possible, puisque dans aucune des espèces étudiées la substitution *1,3,5* n'est observée. L'absence de tels dérivés autorise à envisager la formation des xanthones tétraoxygénées selon deux processus différents :

1. Et non par déshydratation interne entre deux hydroxyles de la benzophénone.

1. La xanthone trioxygénée subit une oxydation nucléaire en *para* ou en *ortho* de la fonction phénolique libre. — Dans le cas de xanthone trisubstituée en *1,3,7*, seule la position *ortho*[1] est accessible. On obtient donc uniquement des xanthones oxygénosubstituées en *1,3,7,8*.



2. L'oxydation nucléaire se fait avant la cyclisation par couplage oxydatif, donc sur la benzophénone. Dans ce cas, elle est possible aussi bien en *para* de l'hydroxyle qu'en *ortho* ; après cyclisation on pourra dès lors observer un mélange de xanthones oxygénosubstituées en *1,3,7,8* et en *1,3,5,8*.



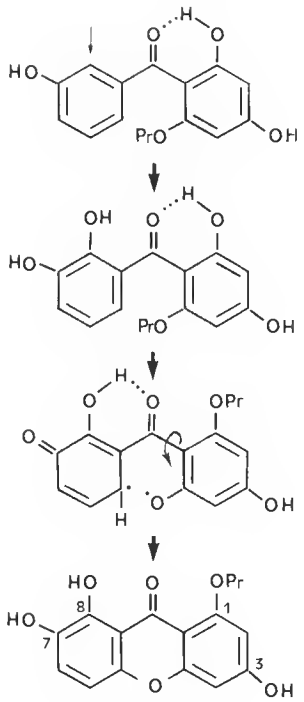
L'observation, dans presque toutes les Gentianelles, d'un mélange de xanthones substituées en *1,3,7,8* et en *1,3,5,8* laisse supposer que la différenciation entre *Gentiana* et *Gentianella* est d'ordre biogénétique : Les Gentianelles synthétiseraient leurs xanthones selon le deuxième processus, tandis que les *Gentiana* utiliseraient le premier. Cette hypothèse implique que ces dernières soient toujours dépourvues de xanthones substituées en *5* et c'est bien ce qui est constaté.

1. La position *ortho* correspond à la position *8* de la xanthone, la position *6*, en *para* du carbonyle, est défavorisée.

On peut comprendre l'absence de xanthones tétrasubstituées dans la section *Coelanthe* comme la conséquence de son archaïsme. Ces espèces, n'ayant pas encore acquis le système oxydatif enzymatique permettant l'oxydation nucléaire, arrêtent leur synthèse xanthonique au niveau d'oxydation du précurseur : il est donc logique de n'attendre que des xanthones trioxygénées en *1,3,7*. Dans les autres sections du sous-genre *Gentiana*, la première xanthone formée (la trihydroxy-*1,3,7* xanthone) est immédiatement oxydée pour conduire au schéma *1,3,7,8*, ce qui expliquerait l'absence de toutes xanthones trisubstituées dans les sections *Thylacites* ou *Cyclostigma*.

Chez les Gentianelles, on observe une nette prépondérance des xanthones tétrasubstituées en *1,3,5,8* sur celles en *1,3,7,8*. Ceci est en accord avec ce que l'on sait sur l'oxydation *in vitro* des phénols, qui donnent lieu plus facilement à des *para*-quinones qu'à des *ortho*-quinones.

L'hypothèse d'un processus d'oxydation particulier à chaque sous-genre rend bien compte des phénomènes observés, c'est pourquoi le problème soulevé par la composition xanthonique de *G. ciliata* prend une grande importance. Rappelons que cette espèce archaïque de Gentianelle ne semble pas renfermer de xanthone oxygénosubstituée *1,3,5,8*, ce qui est contraire à l'hypothèse avancée pour les Gentianelles ; de plus, elle renferme des xanthones substituées en *1,3,7*.



Pr : Primeverose

Si la biogenèse des xanthones de cette espèce obéit aux mêmes mécanismes que ceux qui président à l'élaboration des xanthones des autres Gentianelles, l'absence de dérivés substitués en *5* ne peut s'expliquer que par une inhibition de l'oxydation nucléaire *para* au stade benzophénonique. Or, on sait combien les glycosides de xanthones sont fréquents chez les Gentianes [**42**] et l'on sait que de ce point de vue *G. ciliata* présente une autre anomalie : en effet, cette espèce est la seule Gentianelle connue à ce jour qui renferme des primevérosides et non des glucosides xanthoniques [**42**]. Si l'on admet que la glycosidification des fonctions hydroxyles s'effectue, au moins chez les Gentianelles, au stade benzophénonique et que le primevéroside (disaccharide considérablement plus volumineux que le glucose) occasionne une gêne stérique au niveau de l'oxydation nucléaire *para*, on peut comprendre, selon l'enchaînement ci-contre :

1. que *G. ciliata* pratique l'oxydation nucléaire *ortho* (seule possible) conduisant aux xanthones tétrasubstituées en *1,3,7,8*, trouvées dans la plante ;

2. que l'on rencontre chez *G. ciliata* des primevérosides-1 xanthoniques puisque l'hydroxyle libre en cette position serait fortement chelaté et par conséquent une glycosification postérieure à la cyclisation plus difficilement envisageable.

Quant à la présence de xanthones trioxygénées en *1,3,7* chez *G. ciliata* elle peut être interprétée de deux façons :

1. L'oxydation nucléaire en *ortho* d'un hydroxyle s'effectue avec un moins bon rendement que la *para*oxydation. Une partie de la benzophénone n'est donc pas oxydée et conduit à des xanthones trioxygénées.

2. D'après Scharfetter, la différenciation de la section *Crossopetalum* est contemporaine de celle de la section *Coelanthe*. *G. ciliata* aurait conservé de cette époque le métabolisme xanthonique que l'on retrouve chez *G. lutea*. Mais alors qu'il est le seul existant dans cette dernière, il coexiste chez *G. ciliata* avec celui, plus récemment acquis, des Gentianelles. On assisterait donc chez les espèces de la section *Crossopetalum* à la concurrence de deux réactions sur le même précurseur : a) oxydation nucléaire sur la benzophénone ; b) cyclisation de la benzophénone sans oxydation supplémentaire.

Ces hypothèses, qui permettent de considérer que *Gentiana* et *Gentianella* se différencient davantage par les biogenèses de leurs xanthones que par les constituants qui en sont issus devront naturellement résister à l'épreuve des expérimentations réalisées avec des précurseurs supposés trop fugaces pour être décelés. Adoptées pour l'instant elles rendent compte des observations effectuées, permettent de conclure au rattachement de *G. ciliata* aux Gentianelles et de distinguer chimiquement les deux sous-genres.

Quoiqu'il en soit de l'aspect chimiotaxonomique, la graduation du degré d'oxydation des xanthones des Gentianes apparaît, au moins au niveau du genre, comme ayant une signification évolutive sérieuse.

Remerciements

Nous tenons à remercier tout particulièrement M. Farille qui a récolté et déterminé pour nous la plupart des espèces examinées ici. MM. D. Davoust et J.-P. Brouard ont étroitement collaboré à ce travail par leur apport en spectrométrie de RMN et de masse, nous sommes heureux de leur exprimer notre gratitude.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Matériel

G. ramosa Hegetschw. — Saas Fee Vallais suisse 15.VII.1971. Coll. et déterm. M. Farille — échantillon JC 75.25.

G. germanica Willd. subsp. *germanica* — Marécage de St Dix près Divonne-les-Bains. Genevoix. 3.IX.1971. Coll. et déterm. M. Farille — échantillon JC 75.22.

G. campestris L. subsp. *campestris* — Col de la Colombière Alpes françaises. 10.IX.1974. Coll. M. Massias, déterm. M. Farille — échantillon JC 74.230.

G. tenella Rott. — Massif d'Anterne, Vallée du Giffre, Haute-Savoie, Alpes françaises. 25.VII.1971. Coll. et déterm. M. Farille — échantillon JC 75.61.

G. bellidifolia Hook. — Central volcanic plateau, North Island, Nelle Zélande 8.III.1975. Coll. et déterm. S. Ascroft envoi E. Miller — échantillon JC 76.26.

G. asclepiadea L. — Chaîne Pontique entre Trabzon et Erzurum. 1 600 m Turquie. 8.IX.1970. Coll. M.-C. Carbonnier, déterm. G. Aymonin — échantillon JC 70.47.

G. pneumonanthe L. — Forêt « Le Noble ». Commune de Lanouaille, Saint-Mesnin — Dordogne. Massif Central. 25.IX.74. Coll. M. Massias, déterm. G. Aymonin — échantillon JC 74.235.

2. Méthodes

Les extraits benzéniques et éthanoliques de fleurs sont obtenus comme décrit précédemment [**5**]. Les séparations des constituants ont été effectuées par chromatographie sur colonne de gel de silice. Les extraits benzéniques sont élués par du chloroforme progressivement enrichi par du méthanol (de 0,5 à 20 %). Les extraits alcooliques sont traités de la même façon par un mélange benzène/acétate d'éthyle : 50/25, progressivement enrichi par du méthanol (de 5 à 60 %).

La purification des produits ainsi séparés est obtenue par chromatographie sur couche épaisse au moyen des solvants utilisés en CCM analytique.

3. Données analytiques

Les caractéristiques physiques de la dihydroxy-*1,8* diméthoxy-*3,7* xanthone 8 (swertiapérennine) et de l'hydroxy-*1* triméthoxy-*3,7,8* xanthone 11 (décussatine) ont été rapportées précédemment [**5**].

	1re Desc.	F°C* (recrist.)	F°C dérivé acétylé	M+** m/e
23 — Tétrahydroxy-*1,3,5,8* xanthone (Déméthylbellidifoline)	[**12**]	315 (MeOH)	244 (EtOH)	256
24 — Trihydroxy-*1,5,8* méthoxy-*3* xanthone (Bellidifoline)	[**12**]	262 (MeOH)	240 (EtOH)	270
25 — Trihydroxy-*1,3,8* méthoxy-*5* xanthone (Isobellidifoline)	[**14**]	263 (EtOH)	225 (EtOH)	270
26 — Dihydroxy-*1,8* diméthoxy-*3,5* xanthone (Swerchirine)	[**14**]	185 (EtOH)	160 (EtOH)	284
27 — Trihydroxy-*1,3,5* O-β-D-glucopyranosyl-*8* xanthone	[**9**]	240 (MeOH)	246 (EtOH)	
28 — Dihydroxy-*1,5* méthoxy-*3* O-β-D-glucopyranosyl-*1,8* xanthone	[**9**]	199 (MeOH)	242 (EtOH)	
29 — Trihydroxy-*1,3,8* diméthoxy-*4,7* xanthone (diméthylbellidine)	[**13**]	220 (Benz.)	180 (EtOH)	301
30 — Trihydroxy-*1,3,8* diméthoxy-*4,5* xanthone (corymbiférine)	[**30**]	266 (MeOH)	195 (EtOH)	301
31 — Dihydroxy-*3,8* diméthoxy-*4,5* O-β-D-glucopyranosyl-*1* xanthone	[**10**]	245 (MeOH)	248 (EtOH)	

* Point de fusion non corrigé, pris au microscope à platine chauffante Koefler
** Spectromètre de masse Thomson Houston THN 208.

a — *Analyses chromatographiques sur couches minces*

Film polygramm 20 × 20. Macherey et Nagel et Co : silice SIL G UV254 ; polyamide : Polyamid-6 UV254.

Solvants :
A : cyclohexane/acétate d'éthyle, 75/25 ;
P : chloroforme/benzène/méthanol, 49,5/49,5/1 ;
E : méthanol/eau 90/10 ;

K : toluène/méthanol/acide acétique 45/32/16 ;
J : méthanol/eau/acide acétique, 90/5/5 ;
S : benzène/acétate d'éthyle/méthanol, 50/15/25 ;
H : chloroforme/méthanol, 98/2.

Rf non corrigés

Adsorb.	Silice				Polyamide		
Solvants	A	H	P	S	K	J	E
27				0,38	0,44	0,42	0,31
28				0,42	0,80	0,50	0,43
31				0,47	0,81	0,52	0,45
30	0,22	0,58			0,66	0,19	0,08
23	0,10	0,07	0,03		0,18	0,08	0,06
24	0,23	0,50	0,26		0,51	0,12	0,06
26	0,40	0,90	0,77				

b — *Spectrométrie* UV

λ_{max} (nm) dans le méthanol. Appareil : Beckman Acta CIII

Produits	MeOH	+ $AlCl_3$	+ NaOAc
23	254, 278, 335, 390	263, 290, 328, 372	250, 272, 360
24	255, 279, 334, 390	265, 291, 325, 372	255, 279, 334, 390
25	251, 276, 342, 390	263, 290, 328, 372	
26	254, 278, 335	265, 290, 326, 372	
27	252, 275, 328	263, 267, 283, 324, 362	248, 266, 288, 327
28	254, 276, 325	267, 284, 324, 362	254, 277, 288, 324
29	236, 272, 277, 368		
30	230, 256, 276, 347	227, 275, 288, 386	248, 273, 367

c — *Spectrométrie* IR

ν_{max} (cm^{-1}) KBr. Appareil : Perkin Elmer 157 G

23 3320, 2940, 1665, 1635, 1612, 1575, 1518, 1488, 1438, 1391, 1351, 1298, 1237, 1234, 1186, 1164, 1100, 1069, 1048, 991, 954, 925, 838, 819, 806, 800, 752, 737, 717, 691, 660.

24 3400, 2900, 1670, 1635, 1616, 1583, 1512, 1498, 1474, 1431, 1373, 1323, 1306, 1243, 1205, 1189, 1158, 1096, 1052, 1000, 955, 879, 845, 828, 804, 769, 750, 710, 682, 660, 640.

26 3450, 2930, 2860, 1671, 1638, 1607, 1583, 1505, 1461, 1359, 1338, 1279, 1236, 1221, 1178, 1158, 1105, 1055, 975, 942, 847, 820, 815, 770, 745, 735, 672.

30 3330, 2950, 2845, 1670, 1640, 1617, 1580, 1525, 1500, 1445, 1360, 1315, 1287, 1240, 1195, 1170, 1110, 1075, 1056, 1000, 958, 932, 831, 819, 805, 757, 741, 697, 685, 663.

d — *Spectrométrie de RMN* (Appareil Varian A60)

[1] : $CDCl_3$; [2] : d-DMSO ; [3] : d-DMSO à 100°C ; [4] : d-DMSO/$CDCl_3$ (1/1)
a : dérivé acétylé ; δ ppm : J en Hz

	H_2 dd J = 2,5	H_4 dd J = 2,5	H_5 dd J = 10	H_6 dd J = 9,5-10	H_7 dd J = 9,5	OCH_3 s	$OCOCH_3$ s
23a[1]	6,82	7,22		6,93	7,45		2,33 et 2,42
24a[1]	6,57	6,72		6,93	7,42	3,92 3H	2,41 9H
26[2]	6,36	6,60		6,90	7,17	3,92 6H	
27a[1]	6,78	7,15		6,96	7,31		2,60 3H 2,38 3H 2,48 3H
28[3] *	6,23	6,54		7,30	7,18	3,86 3H	
29[4]	6,40 s		7,05	7,45		3,98 3H 3,94 3H	
30a[1]	6,75 s			6,88	7,20	3,99 3H 4,10 3H	2,35 ; 2,38 2,40
30[2]	6,33 s			6,75	7,51	3,86 3H 3,93 3H	
31[2]	6,76 s			6,66	7,42	3,87 3H 3,90 3H	
31a[1]	6,75 s			6,86	7,15	3,96 3H 4,03 3H	2,34 2,46

* L'interprétation des déplacements induits dans le spectre de RMN de composé phénolique par un sel de lanthanide selon Davoust *et al.* [**35**] a permis de confirmer la position du sucre sur l'aglycone. Le perchlorate d'europium réagit spécifiquement sur les hydroxyles chelatés.

Sur le glucoside de bellidifoline, nous avons observé une variation de déplacement chimique pour le proton en *2* (8 Hz) vers les champs forts trois fois plus forte que pour le proton en *4* (2,5 Hz). De même, le méthoxyle en *3* subit un déplacement de même sens quatre fois plus faible (2 Hz) que pour le proton en *2* (La quantité de perchlorate d'europium ajoutée est faible, afin d'éviter l'hydrolyse du glucoside à cette température élevée.)

Par contre, aucune variation de déplacement chimique n'a été observée pour les protons en *7* et en *8*.

Par conséquent, nous confirmons que le composé 28 est le glucoside en *8* de la bellidifoline 24 dont la structure a été établie par Kaldas [**9**].

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Jössang, P. T., J. Carbonnier et D. Molho, 1972, *Trav. Lab. La Jaysinia*, **4** : 143-167.
2. Kuznesov, R., 1895, *in* : A. Engler et K. Prantl, Planzenfamilien, IV — 2 : 80-86., Leipzig.
3. Tutin, T. G., 1972, *in* Flora Europaea, **3** : 59-67., Cambridge.
4. Carbonnier, J., M. Massias, M.-C. Jarreau-Carbonnier et D. Molho, 1972, *Trav. Lab. La Jaysinia*, **4** : 169-194.
5. Massias, M., J. Carbonnier et D. Molho, 1976, *Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris*, 3e sér., nº 423 : Sect. phys.-chim. 10 : 45-51.
6. Hostettmann, K., R. Tabacchi et A. Jacot-Guillarmod, 1974, *Helv. chim. Acta*, **57** : 294-301.
7. Bridel M., 1913, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, **156** : 191-198.
8. Korte, F., 1954, *Z. Naturf.*, **9***b* : 354-362.
9. Kaldas, M., K. Hostettmann et A. Jacot-Guillarmod, 1974, *Helv. chim. Acta*, **57** : 2557-2561.
10. Kaldas, M., K. Hostettmann et A. Jacot-Guillarmod, 1975, *Helv. chim. Acta*, **58** : 2188-2192.

11. Davoust, D., 1976, Journées d'Étude du groupe Polyphénols, 19-21 mai 1976, Dijon.
12. Markham, K. R., 1964, *Tetrahedron*, **20** : 991-997.
13. Markham, K. R., 1965. *Tetrahedron*, **21** : 1449-1452.
14. Markham, K. R., 1965, *Tetrahedron*, **21** : 3687-3695.
15. Verney, A. -M., et A.-M. Debelmas, 1973, *Annls pharm. fr.*, **31** : 415-420.
16. Henry, L., et J.-B. Caventou, 1821, *J. Pharm. Chim.* : 178.
17. Cannica, L., et F. Pellizoni, 1955, *Gazz. chim. ital.*, **85** : 1007.
18. Rivaille, P., et D. Raulais, 1969, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci.*, sér. D, **269** : 1121-1124.
19. Stefanov, E., K. Hostettmann et A. Jacot-Guillarmod, 1976, *Phytochemistry*, **15** : 330-331.
20. Bellmann, G., et A. Jacot-Guillarmod, 1973, *Helv. chim. Acta*, **56** : 284-294.
21. Hostettmann, K., G. Bellmann, R. Tabacchi et A. Jacot-Guillarmod, 1973, *Helv. chim. Acta*, **56** : 3050-3054.
22. Atkinson, J. E., P. Gupta et J.-R. Lewis, 1969, *Tetrahedron*, **24** : 1507-1511.
23. Hostettmann, K., L. Minh Duc, M. Goetz et A. Jacot-Guillarmod, 1975, *Phytochemistry*, **14** : 499-500.
24. Bridel, M., 1913, *J. Pharm. Chim.*, **8** : 241-245.
25. Plouvier, V., J. Massicot et P. Rivaille, 1967, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci.*, sér. D, **264** : 1219-1222.
26. Guyot, M., J. Massicot et P. Rivaille, 1968, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci.*, sér. D, **267** : 423-425.
27. Rivaille, P., J. Massicot, M. Guyot et V. Plouvier, 1969, *Phytochemistry*, **8** : 1533-1541.
28. Hostettmann, K., R. Tabachi et A. Jacot-Guillarmod, 1973, *Chimia*, **27** : 215.
29. Hostettmann, K., et A. Jacot-Guillarmod, 1974, *Helv. chim. Acta*, **57** : 204-206.
30. Ross, D. J., 1950, *N. Z. Jl. Sci. Technol.*, **32** : 3-18.
31. Samatov, A., S. T. Akramov et S. Yunusov, 1967, *Khim. prir. Soedin.*, **3** : 182-187.
32. Lewis, J. R., et B. H. Warrington, 1964, *J. chem. Soc.* : 5074-5081.
33. Locksley, H. D., I. Moore et F. Scheinmann, 1967. *Tetrahedron*, **23** : 2229-2234.
34. Scharfetter, R., 1953, Biographien von Pflanzensippen, Spinger, Wien : 312-331.
35. Davoust, D., S. Rebuffat, D. Molho, N. Platzer et J.-J. Basselier, 1976, *Tetrahedron Lett.* : 2825-2831.
36. Lebreton, P., et M. P. Dangy-Caye, 1973, *Plant. med. Phytotherap.*, **7** : 87-94.
37. Hostettmann, K., et A. Jacot-Guillarmod, 1977, *Phytochemistry*, **16** : 481-482.
38. Hostettmann, K., et A. Jacot-Guillarmod, 1976, *Helv. chim. Acta*, **59** : 2592-2595.
39. Goetz, M., K. Hostettmann et A. Jacot-Guillarmod, 1976, *Phytochemistry*, **15** : 2014.
40. Goetz, M., K. Hostettmann et A. Jacot-Guillarmod, 1976, *Phytochemistry*, **15** : 2015.
41. Carpenter, I., H. D. Locksley et F. Scheinmann, 1969, *Phytochemistry*, **8** : 2013-2026.
42. Massias, M., J. Carbonnier et D. Molho, 1977, *Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris*, 3e sér., nº 504, Sect. phys.-chim. 13 : 41-53.

Manuscrit déposé le 19 septembre 1977.

Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris, 3e sér., nº 504, nov.-déc. 1977, Sciences-physico-chimiques 13 : 23-40.

Achevé d'imprimer le 28 avril 1978.

Implications chimiotaxonomiques de la répartition des substances osidiques dans le genre *Gentiana* L.

par Marcel Massias, Jacques Carbonnier et Darius Molho *

Résumé. — La composition en hydrates de carbone de 31 gentianes est examinée.

Le gentianose permet de distinguer les deux sous-genres : *Gentiana* s.s. et *Gentianella*.

Dans la tribu des *Gentianeae*, le gentianose n'est présent que dans *Gentiana* et *Swertia*.

La signification des hétérosides xanthoniques est discutée. Ceux-ci, essentiellement des primevérosides et des glucosides, permettent de mettre en évidence les affinités entre deux sections de *Gentiana* rattachées à des sous-genres différents : *Cyclostigma* et *Crossopetalum*.

Le primevérose lié au schéma de substitution des xanthones 1,3,7 et 1,3,7,8, apparaît comme un caractère biochimique plus archaïque que le glucose.

Abstract. — The carbohydrate constituents of 31 *Gentiana* species are investigated.

Gentianose allows two sub-genera : *Gentiana s.s.* and *Gentianella*, to be distinguished. In the tribe *Gentianeae*, gentianose is found only in *Gentiana* and *Swertia*.

The significance of the xanthonic heterosides is discussed. These compounds, primarily primeverosides and glucosides, have provided evidence concerning relationships between two sections of *Gentiana*, belonging to distinct subgenera : *Cyclostigma* and *Crossopetalum*.

Primeverose, related to the 1,3,7- and 1,3,7,8-substitution patterns of xanthones, appears as a more archaic character than glucose.

Mots clés : *Gentiana* Kusn., *Gentianella* Kusn., Gentianacées, Gentianinae, Primevérose, Gentianose, Glucosides, Primevérosides, Xanthones.

Il a été parfois soutenu que la répartition des xanthones peut, dans une certaine mesure, rendre compte de la subdivision de *Gentiana* en ses deux sous-genres. Toutefois la réponse apportée par cette série de composés et relative à *G. ciliata* L. est en apparente contradiction avec sa position systématique [**1**] et il est nécessaire de faire appel à des hypothèses biogénétiques pour disposer de caractères chimiotaxonomiques univoques [**2**].

C'est pourquoi nous avons tenté une nouvelle approche du genre par l'analyse d'autres métabolites.

Le présent travail est consacré à la distribution des holosides et des glycosides xanthoniques dans les fleurs de 31 taxons de *Gentiana*, dont six se rattachent au sous-genre *Gentianella*. Leur position systématique, d'après Kusnezov [**3**], est la suivante :

Sous-genre *Gentiana*

— Sect. *Coelanthe* (Reu.) Kusn. : *G. lutea* L., *G. montserrati* Vivant, *G. purpurea* L., *G. purpurea* L. var *nana*, *G. punctata* L., *G. burseri* Lapeyr., *G. burseri* Lapeyr. var *punctata*, x *G. hybrida* Schleich., x *G. hegetswelerii* Ronn., x *G. spuria* Lebert., x *G. marcailhouana* Ry. ;

* *Muséum national d'Histoire naturelle. Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, 63, rue Buffon. 75005 Paris.*

— Sect. *Pneumonanthe* Neck. : *G. pneumonanthe* L., *G. asclepiadea* L. ;
— Sect. *Frigida* Kusn. : *G. frigida* Henke ;
— Sect. *Aptera* Kusn. : *G. gracilipes* Turill., *G. macrophylla* Pall., *G. dahurica* Fisch. ;
— Sect. *Chondrophylla* Bge : *G. pyrenaica* L. ;
— Sect. *Thylacites* Ren. : *G. kochiana* Perr. & Song., *G. clusii* Perr. & Song., *G. alpina* Vill., *G. angustifolia* Vill. ;
— Sect. *Cyclastigma* Griseb. : *G. verna* L., *G. schleicheri* (Vacc) Kunz., *G. bavarica* L. ;
Sous-genre *Gentianella* Kusn.
— Sect. *Crossopetalum* Fröl. : *G. ciliata* L. ;
— Sect. *Amarella* Griseb. : *G. campestris* L., *G. ramosa* Hegetschw., *G. germanica* Willd. ;
— Sect. *Comastoma* Wett. : *G. tenella* Rott. ;
— Sect. *Antarctophila* Griseb. : *G. bellidifolia* Hook.

Les résultats sont ensuite comparés à ceux obtenus avec d'autres représentants de la famille.

Les premiers travaux de Meyer et Bridel consacrés aux sucres des Gentianes remontent au début du siècle [**4** à **8**]. Il faut ensuite attendre une époque récente pour que paraissent quelques travaux ponctuels [**9**, **10**, **11**] traitant ce sujet. Le dernier en date est dû à Franz et Meier [**12**], il s'agit d'une étude beaucoup plus large, puisqu'elle intéresse la répartition de cinq oses ou holosides dans une dizaine d'espèces ; toutefois ce travail, orienté vers la recherche du siège de la biogenèse et la translocation du gentianose, ne permet pas de dégager d'éléments chimiotaxonomiques au niveau infra-générique. En effet, toutes les espèces examinées se rattachent au seul sous-genre *Gentiana*.

Oses et holosides

1 — Le glucose (*1*), le fructose (*2*) et le saccharose (*3*) sont, comme le montre le tableau I, présents dans tous les taxons examinés. Communs à presque tous les végétaux supérieurs, ils ne sauraient être utilisés au niveau chimiotaxonomiques où nous nous situons.

2 — L'arabinose (*4*)

Nous n'avons trouvé ce pentose dans aucune des espèces étudiées. Il ne se rencontre d'ailleurs à l'état libre qu'assez rarement et plutôt chez les Conifères [**13**]. Il a cependant été signalé chez *G. lutea* par Gomez-Carcedo [**9**] où il a été obtenu par hydrolyse des pectines et chez *G. andrewsii* par Badenhuizen *et al.* [**10**] comme entrant dans la composition des polysaccharides de cette espèce. Engagé sous forme de C-glycosides de flavonoïdes (isoorientine arabinose-6″, et isovitexine arabinose-6″), il vient récemment d'être signalé dans une autre Gentianacée : *Swertia perennis* L. [**14**].

3 — Le xylose (*5*)

Le tableau I montre que ce pentose ne se rencontre que chez certaines *Gentiana*. Il accompagne généralement le primevérose (*6*). Étant donné que le xylose entre dans la composition de ce diholoside, il est probable que la présence de l'un entraîne celle de l'autre. Il ne s'agit donc pas d'un caractère indépendant, son utilisation en taxonomie s'en trouve par suite restreinte.

4 — Le primevérose (*6*) (ou β,D-xylose α,D-glucopyranoside)

Ce diholoside possède une répartition intéressante, en effet, il est toujours absent des Gentianelles (excepté *G. ciliata*) et présent dans toutes les *Gentiana* renfermant des xanthones

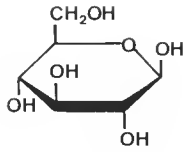
Tableau I. — Répartition des oses et holosides dans *Gentiana* L.

Osides / Taxons	1 Glucose	2 Fructose	3 Saccharose	4 Arabinose	5 Xylose	6 Primevérose	7 Gentiobiose	8 Gentianose
S/G. *Gentiana*								
Sect. *Coelanthe*								
G. lutea	+ (12)	+ (12)	+ (12)	+ (9)	+	+	+ (5,12)	+ (4,12)
G. montserrati	+	+	+	—	—	—	+	+
G. purpurea	+	+	+	—	—	—	+	+ (6)
G. purpurea var. *nana*	+	+	+	—	—	—	+	+
G. punctata	+	+	+	—	—	—	+	+ (7)
G. burseri	+	+	+	—	—	—	+	+
G. burseri var. *punctata*	+	+	+	—	—	—	+	+
x *G. hybrida*	+	+	+	—	—	—	+	+ (11)
x *G. hegetschweleri*	+	+	+	—	—	—	+	+ (11)
x *G. spuria*	+	+	+	—	+	+	+	+
x *G. marcailhouana*	+	+	+	—	—	+	?	?
Sect. *Pneumonanthe*								
G. pneumonanthe	+	+	+	—	—	—	+	+
G. septemfida	+ (12)	+ (12)	+ (12)				+ (12)	+ (12)
G. asclepiadea	+ (12)	+ (12)	+ (12)	—	—	—	+ (12)	+ (8,12)
G. scabra ▼	+ (12)	+ (12)	+ (12)				+ (12)	+ (12)
Sect. *Frigida*								
G. frigida	+	+	+	—	—	—	+	+
Sect. *Aptera*								
G. gracilipes	+ (12)	+ (12)	+ (12)	—	—	—	+ (12)	+ (12)
G. macrophylla	+	+	+	—	—	—	+	+
G. dahurica	+ (12)	+ (12)	+ (12)	—	—	—	+ (12)	+ (12)
G. cruciata ▼	+ (12)	+ (12)	+ (12)				+ (12)	+ (7,12)
G. decumbens ▼	+ (12)	+ (12)	+ (12)				+ (12)	+ (12)
Sect. *Chondrophylla*								
G. pyrenaica	+	+	+	—	—	—	+	+
Sect. *Thylacites*								
G. kochiana	+ (12)	+ (12)	+ (12)	—	+	+	+ (12)	+ (12)
G. clusii	+ (12)	+ (12)	+ (12)	—	+	+	+ (12)	+ (12)
G. alpina	+	+	+	—	+	+	+	+
G. angustifolia	+	+	+	—	+	+	+	+
Sect. *Cyclostigma*								
G. verna	+ (12)	+ (12)	+ (12)	—	+	+	+ 12)	+ (12)
G. schleicheri	+	+	+	—	+	+	+	+
G. bavarica	+	+	+	—	+	+	+	+
S/G *Gentianella*								
Sect *Crossopetalum*								
G. ciliata	+	+	+	—	+	+	—	—
Sect. *Amarella*								
G. campestris	+	+	+	—	—	—	—	—
G. ramosa	+	+	+	—	—	—	—	—
G. germanica	+	+	+	—	—	—	—	—
Sect. *Comastoma*								
G. tenella	+	+	+	—	—	—	—	—
Sect. *Antarctophila*								
G. bellidifolia	+	+	+	—	—	—	—	—

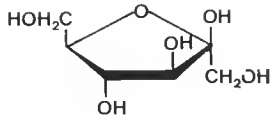
Seules les espèces ▼ n'ont pas été étudiées par nous-mêmes. Les numéros entre parenthèses renvoient aux références bibliographiques. Les numéros en gras renvoient aux structures données dans le tableau II.

Tableau II. — Structure des oses, diholosides et triholosides mis en évidence dans les fleurs de *Gentiana*.

HEXOSES

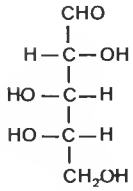


D-GLUCOSE

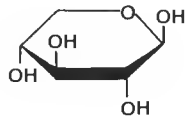


D-FRUCTOSE

PENTOSES

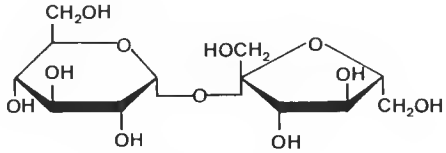


L-ARABINOSE

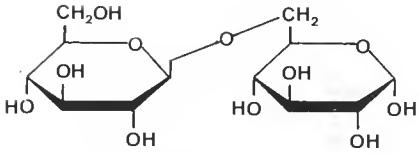


D-XYLOSE

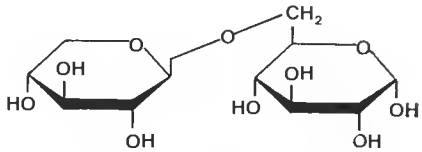
DIHOLOSIDES



SACCHAROSE

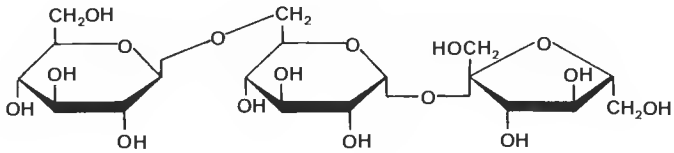


GENTIOBIOSE



PRIMEVEROSE

TRIOSES



GENTIANOSE

[**15**]. En fait, la répartition de ce sucre à l'état libre correspond exactement à celle des primevérosides de xanthones (tabl. IV). Il semble dès lors que les deux caractères soient liés.

5 — Le gentiobiose (*7*) (ou β,D-glucopyranosyl-1,6 α,D-glucopyranoside)

Il s'agit d'un diose qui, ainsi que l'a montré Bourquelot [**16**], provient de l'hydrolyse partielle du gentianose (*8*) ; il est signalé dans le genre pour la première fois en tant que tel par Bridel [**5**]. Son octoacétate a été trouvé dans la racine de *G. lutea* et de *G. andrewsii* [**10**].

On ne connaît aucun glycoside de ce sucre, sa répartition sous forme libre suit très exactement celle du gentianose (*8*) (cf. tabl. I). Il ne semble donc pas que ces deux hydrates de carbone puissent taxonomiquement être considérés comme des caractères indépendants.

6 — Le gentianose (*8*) (ou β,D-glucopyranosyl-1,6 α,D-glucopyranosyl-1,2 β,D-fructofuranoside)

Ce triose a été isolé pour la première fois des racines de *G. lutea* par Meyer en 1886 [**4**].

Il est intéressant de noter que ce trisaccharide n'est jamais engagé dans un hétéroside et qu'il ne se rencontre qu'à l'état libre, dans les fleurs, où il est présent en faible quantité et dans les racines des gentianes vraies d'où il est isolable pondéralement. Outre sa présence chez *G. lutea*, il a été signalé par Bridel dans *G. purpurea* [**6**], *G. punctata* [**7**], *G. cruciata* [**7**] et *G. asclepiadea* [**8**]. Il a été observé dans les racines de x *G. hegetschwelerii* et x *G. hybrida* Schleich. [**11**]. Il est enfin signalé dans 11 espèces de *Gentiana* s.s. par Franz et Meier en 1972 [**12**]. Sa distribution actuellement connue dans le genre est donnée tabl. I.

Il semble constituer le meilleur moyen de différencier parfaitement les deux sous-genres de *Gentiana* puisqu'il est présent sans exception chez *Gentiana* et régulièrement absent des *Gentianella*.

Cette différence marquée nous a amenés à examiner d'autres représentants de la tribu des *Gentianeae* ; les résultats donnés dans le tableau III mettent en évidence la rareté de ce sucre, dont la distribution s'avère actuellement restreinte aux genres *Gentiana* et *Swertia*.

Tableau III. — Distribution de gentianose.

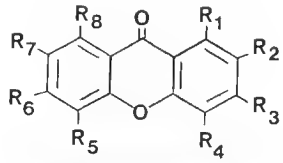
Gentianacées — Sous-famille de Gentianoidae
Tribu des Gentianeae

Sous-tribu des Tachinae		
— *Lisianthus* (*L. chelonoides* L.)	—	
Sous-tribu des Erytraeinae		
— *Canscora* (*C. decussata* Roem. & Schult)	—	
— *Chlora* (*C. perfoliata* L.)	—	
— *Congolanthus* (*C. longidens* (N.E Br.) A. Reynal)	—	
— *Neurotheca* (*N. loesilioides* (Spruce) Boill.)	—	
— *Pycnosphaera* (*P. buchanani* (Back.) N.E. Br)	—	
— *Schinziella* (*S. tetragona* (Schinz.) Gilz.)	—	
— *Centaurium* (*C. umbellatum* Gilib.)	—	cf [**12**]
Sous-tribu des Gentianinae		
— *Gentiana* (28 sp.)	+	cf. tableau I
— *Gentianella* (6 sp.)	—	cf. tableau I
— *Swertia* (*S. speciosa* Wall et *S. perennis* L.)	+	

Tableau IV — Distribution des glucosides et primevérosides de xanthones dans *Gentiana*.

Glycosides de xanthones / Taxons	9 Gentioside	10 Norswertiaprimevéroside	11 Gentiakochianoside	12 Gentiacauloside	13 Isogentiacauloside	14 Primevéroside de décussatine	15 Gentiabavaroside	16 Isogentiakochianoside	17 Gentiabavarutoside	18 Désacétylgentiabavarutoside	19 Norswertiaglucoside	20 Glucoside de gentiakochianine	21 Glucoside de bellidifoline	22 Glucoside de déméthylbellidifoline	23 Glucoside de corymbiférine
S/G. *Gentiana*															
Sect. *Coelanthe*															
G. lutea	(18,19,34)														
G. purpurea	(18)														
G. punctata	(18,20)														
G. pannonica	(18)														
Sect. *Pneumonanthe*															
G. pneumonanthe	Pas de glycosides xanthoniques, excepté la mangiférine (■)														
G. asclepiadea	Ibid. (21) & (■)														
Sect. *Aptera*															
G. cruciata	Pas de dérivés xanthoniques, excepté la mangiférine (21)														
Sect. *Thylacites*															
G. kochiana			(22,23,24)	(22,24,25,26)	(22,23,24)										
G. clusii				(22)	(22)	(22)									
G. alpina			(22)	(22)	(22)	(22)									
G. angustifolia				(22)	(22)										
Sect. *Cyclostigma*															
G. verna						(27)	(27)	(27)				(27)			
G. bavarica		(17,36)	(17,36)			(17,36)	(17,36)	(17,36)	(17,36)	(38)	(17,36)				
G. nivalis						(37)	(37)	(37)							
S/G *Gentianella*															
Sect. *Crossopetalum*															
G. ciliata			(22)	(2,22)	(22)	(2,22)									
Sect. *Comastoma*															
G. tenella													(1)		
Sect. *Amarella*															
G. campestris													(1,28)	(1,28)	(1,29)
G. germanica													(1,35)	(1,35)	(1,35)
G. ramosa													(1,35)	(1,35)	(35)
Sect. *Antarctophila*															
G. bellidifolia													(1)	(1)	
G. corymbifera															(39)
Xanthones oxygéno-substituées en					7								5		
Sucres engagés				Primevérosides						Rutinosides		Glucosides			

Tableau V. — Glycosides de xanthones du genre *Gentiana* L.



N°	XANTHONES	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	SCHÉMA DE SUBSTITUTION
9	Primevéroside-1 d'isogentisine (Gentioside)	O-Prim.	H	OH	H	H	H	OCH_3	H	1,3,7
10	Norswertiaprimevéroside	O-Prim.	H	OH	H	H	H	OH	OH	
11	Primevéroside-8 de gentiakochianine (Gentiakochianoside)	OH	H	OCH_3	H	H	H	OH	O-Prim.	
12	Primevéroside-7 de gentiacauléine (Gentiacauloside)	OH	H	OCH_3	H	H	H	O-Prim.	OCH_3	
13	Primevéroside-3 diméthoxy-1,7 hydroxy-8 xanthone (Isogentiacauloside)	OCH_3	H	O-Prim.	H	H	H	OCH_3	OH	
14	Primevéroside-1 de décussatine	O-Prim.	H	OCH_3	H	H	H	OCH_3	OCH_3	
15	Gentiabavaroside	O-Prim.	H	OCH_3	H	H	H	OH	OCH_3	1,3,7,8
16	Isogentiakochianoside	O-Prim.	H	OCH_3	H	H	H	OH	OH	
17	Gentiabavarutinoside	OH	H	OCH_3	H	H	H	O-acétyl-rutinoside	OH	
18	Désacétylgentiabavarutinoside	OH	H	OCH_3	H	H	H	O-rutinoside	OH	
19	Norswertiaglucoside	O-β-glucosyl	H	OH	H	H	H	OH	OH	
20	Glucoside de gentiakochianine	OH	H	OCH_3	H	H	H	OH	O-β-Glu.	
21	Glucoside-8 de bellidifoline	OH	H	OCH_3	H	OH	H	H	O-β-glucopyranosyl	1,3,5,8
22	Glucoside-8 de déméthylbellidifoline	OH	H	OH	H	OH	H	H	O-β-glucopyranosyl	
23	Glucoside-1 de corymbiférine	O-β-glucopyranosyl	H	OH	OCH_3	OCH_3	H	H	OH	1,3,4,5,8

Prim. = primevérosyl

Glycosides de xanthones

En général les glycosides xanthoniques des Gentianes sont des primevérosides ou des glucosides. A ce jour, un seul cas d'un autre sucre engagé sous forme de glycoside xanthonique est signalé dans la littérature, il s'agit d'un dérivé du rutinose : un acétyl-rutinose mis en évidence dans *G. bavarica* par Hostettmann *et al.* [**17**] sous forme de glycosido-7 dihydroxy-1,8 méthoxy-3 xanthone ou gentiabavarutinoside.

Le tableau IV fait état de la distribution des glycosides xanthoniques actuellement connus dans les 23 espèces de Gentianes qui ont fait l'objet d'une telle recherche.

Actuellement, 15 glycosides xanthoniques ont été identifiés dans l'une ou l'autre espèce du genre.

On remarquera tout d'abord la très forte tendance des xanthones oxygénosubstituées en 7 à subir une glycosidification par le primevérose et le fait que tous les glycosides des xanthones oxygénosubstituées en 5 sont des glucosides. Cette dernière position de substitution n'étant rencontrée que dans les Gentianelles [**2**], il en résulte que les glucosides sont prépondérants dans ce sous-genre, alors que les primevérosides le sont dans le sous-genre *Gentiana*.

Il convient de noter que les rares glucosides de xanthones substituées en 1,3,7,8 (*19* et *20*) ne se rencontrent que dans la section *Cyclostigma*, section systématiquement la plus proche des Gentianelles, précisément caractérisées par ce type de glycosides. Ainsi, au même titre que les xanthones ou les holosides, les hétérosides de xanthones rendent compte de la classification botanique et des rapprochements taxonomiques établis entre les différents sous-ensembles.

Observons, enfin, que lorsque dans une même plante il coexiste des xanthones ayant les deux schémas de substitution : 1,3,7,8 et 1,3,5,8 (cas de *G. campestris*, *G. ramosa* et *G. tenella* cf [**2**]) les hétérosides présents sont des glucosides. De même, lorsque les schémas de substitution présents sont 1,3,7 et 1,3,7,8 (cas de *G. ciliata* cf [**1**]), les seuls glycosides trouvés sont les primevérosides des xanthones tétrasubstituées. On ne connaît qu'un seul glycoside de xanthone trisubstituée : le gentioside (*9*) ou primevéroside-1 de l'isogentisine.

Conclusions

D'un point de vue chimiotaxonomique nous avons montré que le primevérose et les primevérosides de xanthones sont caractéristiques des *Gentiana*, mais qu'ils persistent dans la section *Crossopetalum* des *Gentianella*. Or cette section est placé par Scharfetter [**30**] justement à côté de la section *Cyclostigma* des *Gentiana*.

A l'inverse, les glucosides de xanthones, que l'on a vu caractériser plutôt les *Gentianella*, coexistent avec les primevérosides chez les espèces de la section *Cyclostigma* (s. genre *Gentiana*) que Kusnezov [**3**] considérait déjà comme la section la plus proche des Gentianelles.

Il semble donc que les primevérosides et les glucosides xanthoniques jouent le rôle d'indicateur taxonomique au niveau des deux sous-genres, tout en mettant en relief les

formes de transition (*Crossopetalum* et *Cyclostigma*). Nous noterons aussi, que le primevérose ne subsiste que dans les sections que SCHARFETTER [**30**] considère comme les plus anciennes du genre.

Le gentianose (et l'un de ses constituants le gentiobiose) permet de distinguer clairement les *Gentiana* des *Gentianella* ; présent dans les premières, il est toujours absent des secondes. Le gentianose ne définit cependant pas les Gentianes vraies, puisque ce trisaccharide est aussi signalé dans le genre *Swertia* (nous l'avons rencontré dans les racines de *S. speciosa* Wall. et les feuilles de *S. perennis* L., où il a même été dosé par FRANZ et MEIER [**12**].

La répartition, excessivement restreinte, de ce sucre lui confère une valeur de marqueur. Nos résultats confrontés à la propositions phylétique de TOYOKUNI [**40**] (fig. 1) font entrevoir la signification d'archaïsme de ce trisaccharide qui ne subsiste plus que dans les phylums directement issus des *Pregentianinae*.

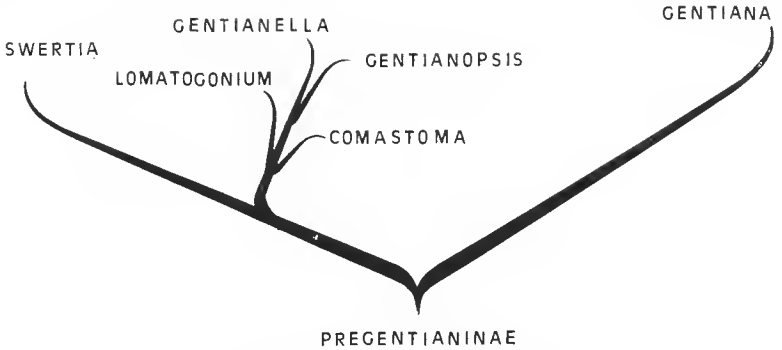


FIG. 1. — Propositions phylétiques de TOYOKUNI [40].

Remerciements

Nous tenons tout particulièrement à remercier M. FARILLE pour sa précieuse collaboration, tant sur le terrain qu'en laboratoire, nous ne saurions cependant oublier C. de BLANGERMONT, A.-M. et G. CAUWET, et A. REYNAL qui ont collecté du matériel pour nous, ainsi que J.-B. BOIVIN, M. JACUBYSZYN, E. MILLER et M. MOLLE qui nous ont fourni de précieux échantillons.

Enfin, nous sommes heureux d'exprimer notre gratitude à M. AYMONIN qui a bien voulu vérifier certaines déterminations et à M. le Pr. LEROY, Conservateur de l'Herbier du Muséum national d'Histoire naturelle de Paris, pour avoir autorisé certains prélèvements.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Matériel

Dans la plupart des cas les fleurs (calices et corolles) des divers taxons étudiés ont fait l'objet de nos investigations.

Parfois, cependant, nous avons utilisé d'autres organes, c'est le cas pour les espèces suivantes :

Swertia speciosa (racines), *Swertia perennis* (feuilles), *Canscora decussata*, *Congolanthus longidens*, *Enicostema verticillatum*, *Neurotheca loesidioides*, *Pycnosphaera buchana*, *Schinziella tetragona*, *Lisianthus chelonoides* (partie aérienne).

L'origine du matériel est la suivante :

Sous-famille des GENTIANOIDEAE

A. — Tribu des GENTIANEAE — sous-tribu des GENTIANINAE

a — *Gentiana*

L'origine de *G. bellidifolia* (76-26), *G. campestris* (74.230), *G. germanica* (75.22), *G. ramosa* (75.25) et *G. tenella* (75.61) sont les mêmes que celles de [2].

G. alpina — Haute vallée de Bostan, sous la tête des Verdets. 2 350 m. Commune de Samoens — Haute-Savoie — Alpes françaises. Coll. et déterm. M. FARILLE, 26. VII. 71. Herb. réf. JC 75.24.

G. angustifolia — Jardin bot. de « La Jaysinia » — Samoens — Haute-Savoie. Alpes françaises. Herb. réf. JC 71.71.

G. asclepiadea — Chaîne pontique entre Trabzon et Erzurum. 1 600 m. Turquie. Coll. M.-C. CARBONNIER 8.IX.1970, déterm. G. AYMONIN. Herb. réf. JC 70.47.

G. bavarica — Tourbière du Lindaret, près de Morzine, Haute-Savoie, Alpes françaises 1 500 m. Coll. et déterm. M. FARILLE, 24.V.1971. Herb. réf. JC 75-23.

G. burseri — Quericut — Pyrénées ariègeoises — Ersuga. Coll. et déterm. A.-M. CAUWET, sept. 1971. Herb. réf. JC 71.120.

G. burseri var *punctata* — Idem. — Herb. réf. JC 75.3

G. clusii — Vallée d'Abondance — au pied du mont Chauffé, au-delà du châlet de Chevenne. Haute-Savoie — Alpes françaises .Coll. et déterm. M. FARILLE, 5.VI.71. Herb. réf. JC 71.46.

G. dahurica — Jardin alpin du Muséum national d'Histoire naturelle de Paris. Prélèvement N° JC 76.90.

G. frigida — Idem. — Prélèvement N° JC 76.84.

G. gracilipes — Idem. — Prélèvement N° JC 76.85.

G. hegetschweleri — Col de la Joux Plane. Samoens — Haute-Savoie, Alpes françaises, 1 550 m. Coll. et déterm. M. FARILLE, 19.VII.1971. Herb. réf. JC 75.31.

G. hybrida — Praz de Lys, près de Tanningues, Haute-Savoie. Alpes françaises, 1 500 m. Coll. M. MASSIAS, déterm. M. FARILLE 22.VII.1971. Herb. réf. JC 75.28.

G. kochiana — Col de la Joux Plane, au-dessous de la réserve d'eau. Samoens. Haute-Savoie, Alpes françaises 1 700 m. Coll. J. et M.-C. CARRONNIER, 4.VI.1971, déterm. G. AYMONIN. Herb. réf. JC 71-35.

G. lutea — Col de la Joux Plane (montée sud), Hameau de Fancigny, Haute-Savoie, Alpes françaises, 1 450 m. Coll. et déterm. M. FARILLE, 19.VII.71. Herb. réf. Herbier de « La Jaysinia ».

G. marcailhouana — Lac du Laurenti, Pyrénées orient. franç. Coll. G. CAUWET. juil. 1971, déterm. A.-M. CAUWET. Herb. réf. JC 75.36.

G. macrophylla — J. alpin du Muséum national d'Histoire naturelle de Paris. Prélèvement N° JC 76-91.

G. montserrati — Pinar aclarado descenso de Oroel a Jaea (Huesca), Pyrénées espagnoles, 1 330 m. Coll. et déterm. J. VIVANT. Herb. réf. JC 75.373.

G. pneumonanthe — Forêt « Le Noble », commune de Lanouaille, Saint-Mesuin, Dordogne, Massif Central. Coll. M. MASSIAS, 25.IX.1974, déterm. G. AYMONIN. Herb. réf. JC 74.235.

G. punctata — Vallée de Bostan, Samoens, Haute-Savoie, Alpes françaises. Coll. et déterm. M. FARILLE, 26.VII. 1971.Herb. réf. JC 75.29.

G. purpurea — Praz de Lys, près de Tanninges, Haute-Savoie, Alpes françaises, 1 580 m. Coll. et déterm. M. FARILLE. Herb. réf. JC 75.34.

G. purpurea var. *nana* — Massif de la Colombière, près de Bonneville — Plateau de Cerryse, Haute-Savoie. Alpes françaises, 1 550 m. Coll. et déterm. M. FARILLE, 21.VII.1971. Herb. réf. JC 75.35.

G. pyrenaica — Prairie du Galbe, Pyrénées orient. franç. Coll. et déterm. A.-M. Cauwet, 28.VI.-1971. Herb. réf. JC 71.96.

G. schleicheri — Saas-Fee, au-deçà de Mirschebel, Valais suisse, vers 3 000 m. Coll. et déterm. M. Farille, 15.VII.1971. Herb. réf. JC 75.30.

G. spuria — Vallée de Bostan, Samoens, Haute-Savoie, Alpes françaises, vers 2 000 m Coll. et déterm. M. Farille, 26.VII.1971. Herb. réf. JC 75.32.

G. verna — Col de la Joux Plane, au-dessous de la réserve d'eau, Commune de Samoens, Haute-Savoie, Alpes françaises, 1 700 m. Coll. J. et M.-C. Carbonnier, 4.VI.1971. Herb. réf. JC 71.36.

b — *Swertia*

S. perennis — Tourbière de Sommant. région de Samoens, Haute-Savoie, Alpes françaises, 1 500 m. Coll. et déterm. M. Massias, 9.IX.1974. Herb. réf. JC 74.231.

S. speciosa — Jardin alpin du Muséum national d'Histoire naturelle de Paris. Prélèvement N° JC 76.83.

B. — Tribu des Gentianeae — sous-tribu des Erythracinae

a — *Canscora*

C. decussata — Cercle de Beyla. Sinko vers Odiense, ex Guinée franç. Coll. et déterm. Adam, 1949. Herb. Mus. Paris. Herb. réf. (P) planche 7201.

b — *Blacktonia* (*Chlora*)

B. perfoliata — Lisière de Forêt d'Eu, Normandie, France. Coll., déterm. M. de Blangermont, juin 1971. Herb. réf. JC 71.81.

c — *Congolanthus*

C. longidens — Pointe Denis — Gabon. Coll. N. Hallé et J.-F. Villier, 25.II.1968. déterm. A. Reynal. Herb. réf. 5581 (P).

d — *Neurotheca*

N. loesilioides — Abou-Abou — Côte d'Ivoire. Coll. Oldeman, 28.XI.1963, déterm. A. Reynal. Herb. réf. 681 (P.).

e — *Pyenosphaera*

P. buchanani — Poli — Cameroun. Coll. et déterm. J. Felix, 20.IX.1967. Herb. réf. 8231 (P).

f — *Schinziella*

S. tetragona — Morgoè (63 km SSW de Yaka) — Cameroun. Coll. J. et A. Reynal, 16.XI.1964. Déterm. A. Reynal. Herb. réf. 11933 (P).

C. — Tribu des Gentianeae — sous-tribu des Tachinae

Lisianthus

L. chelonoides — Trinidad. Coll., déterm. A. Reynal, mai 1975. Herb. réf. 15561 (P).

2. Méthodes

a — *Recherche des sucres libres*

Après séparation au Soxhlet des substances extractibles par le benzène, une partie du matériel restant est mis à macérer sous agitation dans l'éthanol à 60 % d'eau porté à 40°C. Après filtration, la liqueur est concentrée sous pression réduite à la même température.

Les extraits éthanoliques permettent de caractériser par co-chromatographie descendante sur papier Whatman N° 1 les divers sucres présents. Ils sont révélés par pulvérisation d'une solution de *p*-anisidine, selon [**32**] (0,5 g *p*-anisidine, 2 cm³ PO_4H_3 dans 50 cm³ EtOH).

Les systèmes utilisés sont les suivants :
(1) — *n*-butanol/éthanol/eau : 40/11/19
(2) — acétone/*n*-butanol/eau : 70/20/10
Ils conduisent aux Rf ci-dessous :

Système	(1)	(2)
Gentianose	0,42	0,48
Gentiobiose	0,07	0,03
Priméverose	0,10	0,13
Glucose	0,185	0,26
Xylose	0,32	0,30
Saccharose	0,13	0,16
Fructose	0,26	0,32
Arabinose	0,38	0,24

b — *Recherche des O-glycosides de xanthones*

Une partie du matériel, préalablement extrait par le benzène, est épuisée durant 48 h dans un Soxhlet par du méthanol anhydre.

Après concentration, les divers O-glycosides sont recherchés selon la technique précédemment rapportée [**1**].

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Massias, M., J. Carbonnier et D. Molho, 1976, *Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris*, 3e sér., n° 423, Sc. Phys. 10 : 45-51.
2. Carbonnier, J., M. Massias et D. Molho, 1977, *Bull. Mus. natn. Hist. nat. Paris*, 3e sér., n° 504, Sci. Phys. 13 : 23-40.
3. Kusnezov, N., 1895, *in* Engler und Prantl. 2e Ed. *Die Naturlichen Planzenfamilien*, IV (2). Leipzig. 80-86.
4. Meyer, A., 1886, *Z. Physiol. Chem.*, **6** : 135-143.
5. Bridel, M., 1911, *Chem. Zentralblatt*, **1** : 1305.
6. Bridel, M., 1914, *J. Pharm. Chim.*, **10** (7) : 62-66.
7. Bridel, M., 1920, *J. Pharm. Chim.*, **21** (7) : 306-310.
8. Bridel, M., 1920*a*, *Chem. Zentralblatt*, **1** : 62-65.
9. Gomez-Carcerdo, F. S., 1956, *Farmacoghosia* (Madrid), **16** : 143.
10. Badenhuizen, N., R. J. Bose, S. Kirkwood, B. A. Lewis et F. Smith, 1964, *J. Org. Chem.*, **29** : 2079.

11. Rivaille, P., et D. Raulais, 1969, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, sér. D, **269** : 1121-1124.

12. Franz, G., et H. Meier, 1972, *Z. Pflanzenphysiol.*, **66** : 433-439.

13. Karrer, W., 1958, Konstitution und Vorkommen der Organischen Pflanzenstoffe. Bâle et Stuttgart, 1207 pp.

14. Hostettmann, K. et A. Jacot-Guillarmod, 1976, *Helv. chim. Acta*, **59** : 1584-1591.

15. Massias, M., J. Carbonnier et D. Molho, (à paraître).

16. Bourquelot, E., et H. Herissey, 1901, *Chem. Zentralblatt.*, **1** : 823.

17. Hostettmann, K., R. Tabacchi et A. Jacot-Guillarmod, 1973, *Chimia*, **27** (4) : 215.

18. Verney, A.-M., et A.-M. Debelmas, 1973, *Annls pharm. fr.*, **31** (6) : 415-420.

19. Bellmann, G., et A. Jacot-Guillarmod, 1973, *Helv. chim. Acta*, **56** (1) : 284-294.

20. Hostettmann, K., L. Minh Duc, M. Goetz et A. Jacot-Guillarmod, 1975, *Phytochemistry*, **14** : 499-500.

21. Goetz, M., K. Hostettmann et A. Jacot-Guillarmod, 1976, *Phytochemistry*, **15** : 2015.

22. Carbonnier, J., M. Massias, M.-C. Carbonnier-Jarreau et D. Molho, 1972, *Trav. Lab. Jaysinia*, **4** : 169-194.

23. Guyot, M., J. Massicot et P. Rivaille, 1968, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, sér D, **267** : 423-427.

24. Rivaille, P., J. Massicot, M. Guyot et V. Plouvier, 1969, *Phytochemistry*, **8** : 1533-1541.

25. Bridel, M., 1913. *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, **156** : 191-193.

26. Plouvier, V., J. Massicot et P. Rivaille, 1967, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, sér. D, **264** : 1219-1222.

27. Hostettmann, K., et A. Jacot-Guillarmod, 1974, *Helv. chim. Acta*, **57** : 1155-1158.

28. Kaldas, M., K. Hostettmann et A. Jacot-Guillarmod, 1974, *Helv. chim. Acta*, **57** : 2557-2561.

29. Kaldas, M., K. Hostettmann et A. Jacot-Guillarmod, 1975, *Helv. chim. Acta*, **58** : 2188-2192.

30. Scharfetter, R., 1953, *Biographien von Pflanzensipen*. Springer Wien. 315-331.

31. Massias, M., J. Carbonnier et D. Molho, 1977, *Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris*, 3e sér., nº 504, Sc. Phys. 13 : 55-61.

32. Mukherjee, S. N. et H. C. Srivastata, 1952, *Nature*, **169** : 330.

33. Bellmann, G. et A. Jacot-Guillarmod, 1973, *Helv. chim. Acta*, **56** : 284-294.

34. Canonica, L. et F. Pellizoni, 1955, *Gazz. chim. ital.*, **85** : 1007-1021.

35. Kaldas, M., 1977, Thèse. Université de Neuchâtel. 134 p.

36. Hostettmann, K., R. Tabacchi et A. Jacot-Guillarmod, 1974. *Helv. chim. Acta*, **57** : 294-301.

37. Hostettmann, K. et A. Jacot-Guillarmod, 1977, *Phytochemistry*, **16** : 481-482.

38. Hostettmann, K., A. Jacot-Guillarmod et V. M. Chari, 1976, *Helv. chim. Acta*, **59** : 2592-2595.

39. Ross, D. J., 1950, *N. Z. Jl. Sci. Technol.*, **32**B : 39-59.

40. Toyokuni, H., 1965, *Systema Gentianorum norissimum*. Symbolae Asahikawenses I : 147-158.

Manuscrit déposé le 21 septembre 1977.

Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris, 3e sér., nº 504, nov.-déc. 1977,
Sciences physico-chimiques 13 : 41-54.

Achevé d'imprimer le 28 avril 1978.

Xanthones de *Swertia speciosa* Wall.
Contribution à la chimiotaxonomie du genre

par Marcel Massias, Jacques Carbonnier et Darius Molho *

Résumé. — Sept xanthones ont été isolées de la racine de *Swertia speciosa* Wall. Trois étaient trisubstituées en 1,3,7 : dihydroxy-1,7 méthoxy-3 xanthone ; dihydroxy-1,3 méthoxy-7 xanthone ; hydroxy-1 diméthoxy-3,7 xanthone ; deux tétrasubstituées en 1,3,7,8 : trihydroxy-1,7,8 méthoxy-3 xanthone ; dihydroxy-1,7 diméthoxy-3,8 xanthone et une en 1,3,5,8 : dihydroxy-1,8 diméthoxy-3,5 xanthone. La dernière est un C-glucoside de xanthone : la mangiférine ou glucosyl 2-C tétrahydroxy-1,3,6,7 xanthone.

La présence chez *S. speciosa* de xanthones oxygénosubstituées en 1,3,7, signalée pour la première fois dans le genre *Swertia* (17 taxons étudiés), est comparable à ce qui est observé avec *G. ciliata* dans le genre *Gentiana* où il a été envisagé qu'un tel caractère est lié à l'archaïsme de l'espèce.

Abstract. — Seven xanthones were isolated from the root of *Swertia speciosa* Wall. Three among them were 1,3,7-trisubstituted : 1,7-dihydroxy-3 methoxy xanthene-9 one ; 1,3-dihydroxy 7-methoxy xanthene-9 one and 1-hydroxy 3,7-dimethoxy xanthene-9 one. Two were 1,3,7,8-tetrasubstituted : 1,7,8-trihydroxy 3-methoxy xanthene-9 one ; 1,7-dihydroxy 3,8-dimethoxy xanthene-9 one. One was 1,3,5,8-substituted : 1,8-dihydroxy 3,5-dimethoxy xanthene-9 one.

A xanthone C-glucoside was also isolated : mangiferin (2-C-glucosyl 1,3,6,7-tetrahydroxy xanthene-9 one).

The presence of 1,3,7-*O*-substituted xanthones found here for the first time in *Swertia* (17 taxa investigated) parallels what was observed for *G. ciliata*, in the genus *Gentiana*, where this character was envisaged to be related to the archaism of this species.

Mots-clés : *Gentianaceae*, *Swertia*, *Frasera*, Xanthones.

Introduction

Bien que les premières études phytochimiques du genre *Swertia* remontent à 1942, c'est surtout au cours des dernières années qu'il a suscité le plus de travaux. Ce genre, très bien représenté en Extrême-Orient et dans l'Himalaya, a fait l'objet des préoccupations des chercheurs japonais et indiens et ceci avec d'autant plus d'intérêt que certaines espèces entrent dans la composition de drogues utilisées en médecine traditionnelle asiatique.

Le présent travail se rapporte au contenu en xanthones de *Swertia speciosa* Wall., espèce vivace d'origine himalayenne ; cette Gentianacée de grande taille est bien acclimatée depuis plusieurs années, au jardin botanique du Muséum national d'Histoire naturelle de Paris. Tout comme *S. perennis* L. (espèce européenne), qui fut fort bien étudiée par les auteurs

* *Laboratoire de Chimie Appliquée aux Corps Organisés. Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue Buffon, 75005 Paris.*

de langue française (**6**), (**10**) et (**7**), cette espèce est rattachée d'après Gilg (**19**) à la section II : *Swertia* C. B. Clarke du genre.

Les racines de *S. speciosa* ont été étudiées selon les méthodes décrites précédemment (**20**).

Résultats

L'extrait benzénique nous a permis de séparer et d'identifier 6 xanthones : *1*, *2*, *3*, *8*, *10* et *21* tandis que l'extrait méthanolique s'avérait fort riche en mangiférine (glucosyl-2C-tétrahydroxy-1,3,6,7 xanthone).

Parmi les six xanthones isolées, deux : *8* et *10* sont très majoritaires et ont un spectre d'absorption UV caractéristique des xanthones oxygéno-substituées en 1,3,7,8 ; elles furent respectivement identifiées (points de fusion mélangés, spectre IR, RMN, cochromatographies) à la trihydroxy-1,7,8 méthoxy-3 xanthone (gentiakochianine ou swertianine : *8*) et à la dihydroxy-1,7 diméthoxy-3,8 xanthone (gentiacauléine ou méthylswertianine : *10*).

La spectrométrie de masse de trois autres xanthones minoritaires indiquait qu'il s'agissait de xanthones trioxygénées. Leur spectre UV montrait que leurs substitutions se situaient en position 1,3,7 ; la comparaison avec des échantillons de référence prouvait (**20**) qu'il s'agissait de la dihydroxy-1,7 méthoxy-3 xanthone (gentisine : *1*), de la dihydroxy-1,3 méthoxy-7 xanthone (isogentisine : *2*) et de l'hydroxy-1 diméthoxy-3,7 xanthone : (*3*).

Ces trois composés, prennent d'autant plus d'intérêt que c'est la première fois que des xanthones trisubstituées sont signalées chez *Swertia*.

La dernière xanthone isolée, *21*, présentait un spectre UV caractéristique des xanthones oxygénosubstituées en 1,3,5,8. Bien que présente en très faible quantité, il a été possible de l'identifier par comparaison avec un échantillon de référence (isolé de *Gentiana ramosa* (**21**)) à la dihydroxy-1,8 diméthoxy-3,5 xanthone (swerchirine ou méthylbellidifoline : *21*). Ce dérivé avait d'ailleurs déjà été isolé de certaines espèces de *Swertia* (**1**), (**2**), (**3**), (**4**), (**13**) et (**17**).

La mangiférine, reconnue à sa fluorescence caractéristique après analyse de l'extrait méthanolique par chromatographie sur couche mince, était identifiée par comparaison avec un échantillon authentique (points de fusion mélangés, cochromatographie...).

Discussion

Le fait que *S. speciosa* renferme à la fois des xanthones tétrasubstituées et trisubstituées constitue un point intéressant, cette espèce étant la seule du genre, actuellement connue, à présenter ce phénomène. Or, nous avons déjà (**20**) observé un cas analogue dans le genre *Gentiana* (*G. ciliata*) où cette particularité a été interprétée comme étant la traduction de son archaïsme. On peut donc supposer que *S. speciosa* porte témoignage, dans son genre, du même processus évolutif que *G. ciliata* dans le sien.

Le tableau 1, résumant la composition en xanthones des 17 taxons de *Swertia*, qui ont fait l'objet de ces recherches, montre bien qu'il n'existe pas de différences fondamentales (de ce point de vue) avec le genre *Gentiana*. Les deux genres s'avèrent capables de biosyn-

Tableau I. — Xanthones de *Swertia*.

Schemas de substitution	Structures	N° des produits	Taxons																
			S. bimaculata	S. chirata	S. decussata	S. dilatata	S. gracilescens	S. japonica	S. lawii	S. nervosa	S. perennis	S. pseudochinensis	S. purpurescens	S. racemosa	S. randaiensis	S. speciosa	S. swertopsis	S. tosaensis (S. dilula var. tosaensis)	S. tomentosa
1, 3, 7	1, 7-$(OH)_2$, 3-(OMe)	1														*			
	1, 3-$(OH)_2$, 7-(OMe)	2														*			
	1-(OH), 3, 7-$(OMe)_2$	3														*			
1, 3, 7, 8	1, 3, 7, 8-$(OH)_4$	4		(2,14)		(3)	(3)	(4,14)	(5)		(6,10,7)	(14)	(8)	(3)	(1,14)		(1)	(14)	
	1-(Gl), 3, 7, 8-$(OH)_3$	5				(9)	(9)				(7)								
	1, 3-$(Gl)_2$, 7, 8-$(OH)_2$	6									(26)								
	1, 3, 8-$(OH)_3$, 7-(OMe)	7									(7)								
	1, 7, 8-$(OH)_3$, 3-(OMe)	8		(3,14)	(10)			(4,14)	(5)	(3)		(14)		(3)	(1,14)	*	(1)	(14)	
	1, 3-$(OH)_2$, 7, 8-$(OMe)_2$	9			(11,12,10)														
	1, 7-$(OH)_2$, 3, 8-$(OMe)_2$	10								(3)	(7)					*	(1)		
	1, 8-$(OH)_2$, 3, 7-$(OMe)_2$	11		(2,14)				(4,14)	(5)	(3)	(6,10,7)	(11)		(3)			(1)	(14)	
	1-(Prim), 8-(OH), 3, 7-$(OMe)_2$	12									(7)								
	1-(OH), 3, 7, 8-$(OMe)_3$	13	(13)[2]	(2,14)	(11,12,10)				(5)	(3)	(7)	(14)	(8)				(1)		
	1-(Prim), 3, 7, 8-$(OMe)_3$	14									(7)								
1, 3, 5, 8	1, 3, 5, 8-$(OH)_4$	15		(2,14)				(14)	(5)		(7)	(14)	(8)	(3)	(1,14)			(14)	
	1-(Gl), 3, 5, 8-$(OH)_3$	16											(8)	(9)	(1)				
	1, 3, 8-$(OH)_3$, 5-(OMe)	17		(2)				(4)					(8)						
	1, 5, 8-$(OH)_3$, 3-(OMe)	18		(2,14)				(5,4,14)			(6,10,7)	(14)	(8)	(3)				(14)	(16)
	8-(Gl), 1, 5-$(OH)_2$, 3-(OMe)	19									(7)								
	1-(Gl), 5, 8-$(OH)_2$, 3-(OMe)	20											(8)	(9)					(16)
	1, 8-$(OH)_2$, 3, 5-$(OMe)_2$	21	(13)[2]	(17,2,14)				(4,14)				(14)		(3)		*	(1)	(14)	
	1-(Gl), 8-(OH), 3, 5-$(OMe)_2$	22	(13)																
	1-(OH), 3, 5, 8-$(OMe)_3$	23		(2)					(5)										
	8-(OH), 1, 3, 5-$(OMe)_3$	24	(13)										(8)						
1, 3, 4, 5	1, 3-$(OH)_2$, 4, 5-$(OMe)_2$	25	(18,13)																
	1-(Gl), 3-(OH), 4, 5-$(OMe)_2$	26	(18)																
	3-(Gl), 1-(OH), 4, 5-$(OMe)_2$	27	(18)																
	4-(Gl), 1, 5-$(OH)_2$, 3-(OMe)	28																	
1, 2, 3, 4, 7	1-(OH), 2, 3, 4, 7-$(OMe)_4$	29	(13)																
	1, 4-$(OH)_2$, 2, 3, 7-$(OMe)_3$	30	(13)																
	1-(S), 4-(OH), 2, 3, 7-$(OMe)_3$	31	(13)																
1, 2, 3, 4, 5	1-(OH), 2, 3, 4, 5-$(OMe)_4$	32	(13)																
1, 3, 4, 7, 8	1-(OH), 3, 4, 7, 8-$(OMe)_4$	33							(5)				(8)						
1, 3, 4, 5, 8	1-(OH), 3, 4, 5, 8-$(OMe)_4$	34											(8)						

* : présent travail ; ( ) : renvoi bibliographique.

Gl = O-β D glucopyranosyl ; Prim = O- primeverosyl ; S = O- glycosyl.

1. La littérature mentionne la présence chez *S. purpurescens* de l'hydroxy-1 tetraméthoxy-3,5,7,8 xanthone (**25**). Nous ne l'avons pas mentionné pour les raisons suivantes : a) l'existence d'un tel dérivé naturel serait en contradiction avec la biogenèse des xanthones actuellement admise ; b) les preuves de structure apportées par les auteurs ne sont pas convaincantes ; c) Ghosal *et al.* (**8**) isolaient à la même époque et de la même plante le dérivé *33* qui ne diffère du précédent que par la place du méthoxy en 4 au lieu de 7. Les données analytiques publiées dans les deux travaux ne sont pas contradictoires à la description d'un même produit.

2. Tomimori *et al.* (**14**) indique que *S. bimaculata* est dépourvue de décussatine *13*.

thétiser des xanthones oxygénosubstituées en 1,3,7, en 1,3,7,8 et en 1,3,5,8 et renferment approximativement les mêmes dérivés.

Ainsi nous constatons que le comportement du genre *Swertia*, relatif à la distribution des xanthones, est assez comparable à celui de *Gentiana*. Comme pour ce dernier, il est possible de classer les espèces en fonction du type de xanthones qu'elles renferment (tabl. II). On constate alors que, comme chez *Gentiana*, certaines espèces présentent des xanthones ayant plusieurs schémas d'oxydation, tandis que d'autres sont caractérisées par un contenu en xanthones d'un type unique de substitution. Ainsi quatre [1] espèces (*S. decussata*, *S. dilatata*, *S. gracilescens* et *S. nervosa*) ne renferment que des xanthones oxygénosubstituées en 1,3,7,8 et *S. tomentosa* seulement des xanthones oxygénées en 1,3,5,8.

Tableau II. — Répartition des xanthones selon leur schéma de substitution dans le genre *Swertia*. % calculés d'après le nombre de xanthones différentes présentes dans la même plante (établi d'après le tableau I).

Taxons	n	Schémas de substitution							
		1,3,7	1,3,7,8	1,3,5,8	1,3,4,5	1,3,4, 7,8	1,3,4, 5,8	1,2,3, 4,7	1,2,3, 4,5
S. speciosa	6	50 %	33 %	17 %					
S. decussata	3		100 %						
S. dilatata	2		100 %						
S. gracilescens	2		100 %						
S. nervosa	4		100 %						
S. swertopsis	6		83 %	17 %					
S. perennis	12		75 %	25 %					
S. pseudochinensis	7		57 %	43 %					
S. randaiensis	4		50 %	50 %					
S. diluta var. *tosaensis*	6		50 %	50 %					
S. chirata	9		45 %	55 %					
S. japonica	7		43 %	57 %					
S. racemosa	8		38 %	62 %					
S. tomentosa	2			100 %					
S. lawii	7		57 %	29 %		14 %			
S. purpurescens	10		20 %	60 %		10 %	10 %		
S. bimaculata	11		9 %	27 %	27 %			27 %	9 %

n = nombre de xanthones différentes.

1. Notons que ces espèces sont celles qui renferment le moins de xanthones différentes (2 à 4). On peut donc se demander si une investigation plus approfondie surtout de *S. decussata* et de *S. nervosa* ne permettrait pas d'isoler d'autres dérivés (ayant d'autres schémas de substitution).

Le cas de *S. dilatata* et celui de *S. gracilescens*, récemment étudiées par Tomimori *et al.* (**3** ; **9**), pose le problème en d'autres termes ; en effet, ces auteurs ont beaucoup étudié le genre et ont isolé de nombreuses xanthones substituées aussi bien en 1,3,7,8 qu'en 1,3,5,8 ; il est donc peu probable que ces chercheurs aient laissé échapper ces dernières ; de plus, la présence de la seule norswertianine : *4* et de son glucoside *5* tendrait à montrer l'extrême pauvreté en xanthones de ces espèces et leur incapacité à méthyler celles-ci.

TABLEAU III. — Relations schématiques des espèces en fonction du type de substitution des xanthones qu'elles renferment.

IV			*S. bimaculata* *1,3,7,8* + *1,3,5,8* + *1,2,3,4,7* + *1,2,3,4,5*			Subst. suppl. en 2
III		*S. purpurescens* *1,3,7,8* + *1,3,5,8* + *1,3,4,5* + *1,3,4,5,8*	*S. lawii* *1,3,4,7,8* + *1,3,7,8* + *1,3,8*			Subst. suppl. en 4
II	*1,3,5,8* *S. tomentosa*	*1,3,7,8* + *1,3,5,8* *S. swertiopsis* *S. randaiensis* *S. pseudochinensis* *S. perennis* *S. diluta* *S. chirata* *S. japonica* *S. racemosa*	*1,3,7,8* + *1,3,5,8* *S. speciosa*		*1,3,7,8* *S. decussata* *S. dilatata* *S. gracilescens* *S. nervosa*	1,3,7,8 et 1,3,5,8
I			*1,3,7*			Trisubstitution uniquement

Schéma de substitution des xanthones

On peut maintenant ranger les espèces de *Swertia* en fonction du degré de substitution des xanthones qui s'y rencontrent, on obtient alors une succession de paliers (cf. tabl. III) où se placent, d'une manière discontinue, des ensembles d'espèces. Notons que, contrairement aux résultats obtenus avec *Gentiana*, ces regroupements ne correspondent pas aux sections établies sur la base de caractères morphologiques (**19**). Cela n'est pas surprenant, car nous avons montré (**21**) que les types de xanthones rencontrés dans les Gentianacées ont une signification plus évolutive que taxonomique. Sous cet aspect, il convient de remarquer les positions très particulières qu'occupent *S. bimaculata* et *S. speciosa*.

On relève parmi les constituants de *S. bimaculata* la présence de xanthones dont la substitution en *8* est remplacée par celle en *2*. Ce schéma, et particulièrement le type de substitution 1,2,3,4,7, n'avait jusqu'alors été rencontré que chez *Frasera* (**22**) et, si l'on compare la composition xanthonique de *S. bimaculata* à celle de *Frasera albicaulis* Griseb. et à celle de *F. carolinensis* Walt. (**23**), on est surpris de l'homogénéité de ces trois espèces. Une telle constatation purement chimiotaxonomique pourrait suggérer la recherche de sa correspondance systématique et peut servir d'argument en faveur d'une réhabilitation de *Frasera* en tant qu'unité taxonomique.

Quant à *S. speciosa*, son contenu en xanthones trioxygénosubstituées en 1,3,7 en fait, actuellement, et du point de vue de son métabolisme xanthonique, l'espèce la plus primitive du genre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériel

Swertia speciosa cultivée au Jardin Alpin du Muséum national d'Histoire naturelle, Paris.

Méthodes

Extractions, séparations chromatographiques, chromatographie analytique sur couche mince, appareillage (**20**) et (**21**).

Données analytiques

Substances *1* : gentisine, *2* : isogentisine, *3* : hydroxy-1 diméthoxy-3,7 xanthone, *7* : gentiakochianine, *9* : gentiacauléine (cf. **20**)

Substance *20* : swerchirine (cf. **21**).

Mangiférine : identique en tous points à un échantillon de référence (cf. **24**).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Tomimori, T. et M. Komatsu, 1969, *Yakugaku Zasshi*, **89** : 1276-1282.
2. Ghosal, S., P. V. Sharma, R. K. Chaudhuri et S. K. Bhattarcharya, 1973, *J. pharm. sci.*, **62** : 926-930.
3. Tomimori, T., M. Yoshizaki et T. Namba, 1974, *Yakugaku Zasshi*, **94** : 647-651.
4. Komatsu, M., T. Tomimori et N. Mikuriya, 1969, *Chem. pharm. Bull. Tokyo*, **17** : 155-162.
5. Ghosal, S., P. V. Sharma et R. K. Chaudhuri, 1975, *Phytochemistry*, **14** : 1393-1396.
6. Rivaille, P., et D. Raulais, 1969, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, sér. D, **269** : 1121-1123.
7. Hostettmann, K., et A. Jacot-Guillarmod, 1976, *Helv. chim. Acta*, **59** : 1584-1591.
8. Ghosal, S., P. V. Sharma et R. K. Chaudhuri, 1974, *J. pharm. Sci.*, **63** : 1286-1290.
9. Tomimori, T., M. Yashizaki et T. Namba, 1973, *Yakugaku Zasshi*, **93** : 442-447.
10. Rivaille, P., J. Massicot, M. Guyot et V. Plouvier, 1969, *Phytochemistry*, **8** : 1533-1541.
11. Dalal, S. R., S. Sheltna et R. C. Shah, 1953, *J. Indian Chem. Soc.*, **30** : 457-462.
12. Shah, R. C., A. B. Kulkarni et S. R. Dalal, 1954, *J. Sci. Ind. Res.*, **13**B : 175-177.
13. Ghosal, S., P. V. Sharma et R. K. Chaudhuri, 1975, *Phytochemistry*, **14** : 2671-2676.
14. Tomimori, T. et M. Komatsu, 1969, *Yakugaku Zasshi*, **89** : 410-417.
15. Asahina, Y., J. Asano et Y. Ueno, 1942, *Yakugaku Zasshi*, **62** : 22-26.

16. Nakaoki, T., et Y. Hida, 1943, *J. Pharm Soc. Jap.*, **63** : 554-558.

17. Dalal, S. R., et R. C. Shah, 1956, *Chem. Ind.* : 644.

18. Inouye, H., S. Ueda, M. Inada et M. Tsuji, 1971, *Yakugaku Zasshi*, **91** : 1022-1026.

19. Gilg, E., 1895, *in* Engler, A., et K. Prantl, Pflanzenfamilien, **4** (2) : 87-89. Leipzig.

20. Massias, M., J. Carbonnier et D. Molho, 1976, *Bull. Mus. natn. Hist. Nat., Paris*, n° 423, Sc. Phys. Chim. : 10 : 45-51.

21. Carbonnier, J., M. Massias et D. Molho, 1977, *Bull. Mus. natn. Hist. Nat., Paris*, n° 504, Sc. Phy. Chim. 13 : 23-40.

22. Carpenter, I., H. D. Locksley et F. Scheinmann, 1969, *Phytochemistry*, **8** : 2013-2021.

23. Jossang, P., J. Carbonnier et D. Molho, 1972, *Trav. Lab. Jaysinia*, **4** : 143-167.

24. Hostettmann, K., 1973, Thèse de Dr ès Sciences, Faculté des Sciences, Université de Neuchâtel.

25. Ahmad, S., M. Ikram, I. Khan et M. N. Galbraith, 1973, *Phytochemistry*, **12** : 2542-2543.

26. Hostettmann, K., et I. Muira, 1977, *Helv. Chem. Acta*, **60** : 262-264.

Manuscrit déposé le 18 juillet 1977.

Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris, 3e sér., n° 504, nov.-déc. 1977, Sciences physico-chimiques 13 : 55-61.

Achevé d'imprimer le 28 avril 1978.

IMPRIMERIE NATIONALE

7 564 004 5

Recommandations aux auteurs

Les articles à publier doivent être adressés directement au Secrétariat du *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle*, 57, rue Cuvier, 75005 Paris. Ils seront accompagnés d'un résumé en une ou plusieurs langues. L'adresse du Laboratoire dans lequel le travail a été effectué figurera sur la première page, en note infrapaginale.

Le *texte* doit être dactylographié à double interligne, avec une marge suffisante, recto seulement. Pas de mots en majuscules, pas de soulignages (à l'exception des noms de genres et d'espèces soulignés d'un trait).

Il convient de numéroter les *tableaux* et de leur donner un titre ; les tableaux compliqués devront être préparés de façon à pouvoir être clichés comme une figure.

Les *références bibliographiques* apparaîtront selon les modèles suivants :

Bauchot, M.-L., J. Daget, J.-C. Hureau et Th. Monod, 1970. — Le problème des « auteurs secondaires » en taxionomie. *Bull. Mus. Hist. nat., Paris*, 2e sér., 42 (2) : 301-304.

Tinbergen, N., 1952. — The study of instinct. Oxford, Clarendon Press, 228 p.

Les *dessins* et *cartes* doivent être faits sur bristol blanc ou calque, à l'encre de chine. Envoyer les originaux. Les *photographies* seront le plus nettes possible, sur papier brillant, et normalement contrastées. L'emplacement des figures sera indiqué dans la marge et les légendes seront regroupées à la fin du texte, sur un feuillet séparé.

Un auteur ne pourra publier plus de 100 pages imprimées par an dans le *Bulletin*, en une ou plusieurs fois.

Une seule épreuve sera envoyée à l'auteur qui devra la retourner dans les quatre jours au Secrétariat, avec son manuscrit. Les « corrections d'auteurs » (modifications ou additions de texte) trop nombreuses, et non justifiées par une information de dernière heure, pourront être facturées aux auteurs.

Ceux-ci recevront gratuitement 50 exemplaires imprimés de leur travail. Ils pourront obtenir à leur frais des fascicules supplémentaires en s'adressant à la Bibliothèque centrale du Muséum : 38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris.

MUSEUM
NATIONAL
D'HIST.NAT.